

HIGH ENTRANCE ANGLE RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD OF MAKING

from KWI-206-A

Patent number: WO9701676
Publication date: 1997-01-16
Inventor: BAILEY TERRY R; BELISLE LOUIS C; STUMP LARRY K; JACOBS GREGORY F; SCHUELER DAVID G; HAUNSCHILD DALE H
Applicant: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Classification:
- **international:** E01F9/04; E01F9/015
- **european:** E01F9/015; E01F9/03; E01F9/04B2; E01F9/04B3; G02B5/124; G02B5/128
Application number: WO1996US10998 19960627
Priority number(s): US19950000707P 19950629; US19950000706P 19950629

Also published as:

WO9701679 (A1)
WO9701673 (A1)
EP0835351 (A1)
EP0835350 (A1)
EP0835346 (A1)

more >>

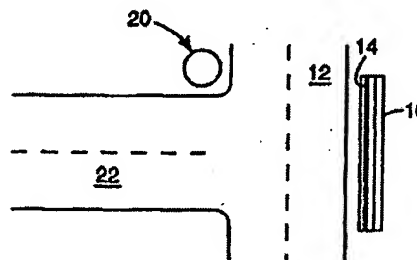
Cited documents:

US3964821
CH665665
US5417515
US3253971
EP0385746
more >>

Report a data error here

Abstract of WO9701676

Retroreflective article (80) that provides effective retroreflective brightness at very high entrance angles (82) as well as low entrance angles (60).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-508653

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁸

E 0 1 F 9/04

識別記号

F I

E 0 1 F 9/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願平9-504565
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月27日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 12月26日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 0 9 9 8
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 1 6 7 6
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月16日
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 0 , 7 0 6
(32) 優先日 1995年6月29日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 0 , 7 0 7
(32) 優先日 1995年6月29日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユ
ファクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427 スリーエム センター
(72) 発明者 ベイリー, テリー アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高照射角再帰反射製品および製造法

(57) 【要約】

非常に高い照射角(82)ならびに低い照射角(60)で、効果的な再帰反射輝度を提供する再帰反射製品(80)。

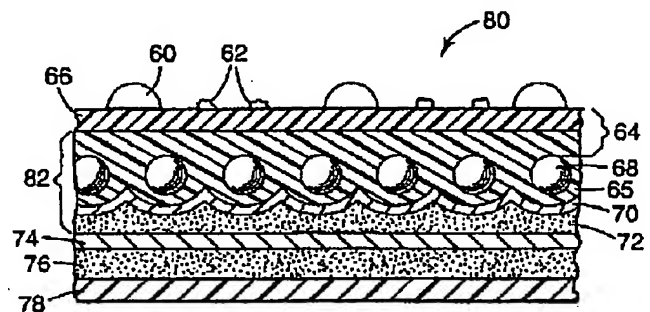


Fig. 4

【特許請求の範囲】

1. (a) 再帰反射要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースシートと

(b) 屈折要素配列に入射する光の一部が、屈折されて前記ベースシート内を透過し、前記ベースシートによって再帰反射されて、前記屈折要素によってさらに屈折されることによって、再帰反射製品によって再帰反射されるように、前記ベースシート前面に付着される屈折要素配列とを含む再帰反射製品。

2. 少なくとも前記カバー層の上層と、前記屈折要素とが同様のポリマー族である請求項 1 に記載の製品。

3. 前記ベースシートが、包埋レンズ再帰反射シートまたはカプセル化レンズ再帰反射シートからなる群の少なくとも 1 つを含む請求項 1 に記載の製品。

4. 85° を超える照射角において、前記製品の再帰反射輝度が、前記屈折要素配列のない前記製品の再帰反射輝度よりも高い請求項 1 に記載の製品。

5. 滑り止め粒子をさらに含む請求項 1 に記載の製品。

6. 前記屈折要素の少なくとも一部が、セラミックおよびポリマー材料からなる群より選択される材料を含む請求項 1 に記載の製品。

7. 前記屈折要素の少なくとも一部が、フルオロポリマー、ポリカーボネート、アクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィンコポリマー、およびそれらの混合物からなる群より選択されるポリマー材料を含む請求項 1 に記載の製品。

8. 前記屈折要素の少なくとも一部が、熱可塑性材料を含む請求項 1 に記載の製品。

9. 前記屈折要素の少なくとも一部が、脂肪族ポリウレタンを含む請求項 1 に記載の製品。

10. 前記屈折要素の少なくとも一部が、ポリエチレン酸コポリマーを含む請求項 1 に記載の製品。

11. 前記屈折要素の少なくとも一部が、少なくとも 45 のショアー D 硬度を有

する請求項 1 に記載の製品。

12. 前記屈折要素が、無作為に成形される請求項 1 に記載の製品。

13. 前記屈折要素の少なくとも一部が、水平横断面で丸みのある形状を有する請求項 1 に記載の製品。

14. 前記屈折要素の少なくとも一部が、垂直横断面で丸みのある形状を有する請求項 1 に記載の製品。

15. 前記屈折要素の少なくとも一部が、垂直横断面で実質的に平面の前面を有する請求項 1 に記載の製品。

16. 前記屈折要素の少なくとも一部が、垂直および水平双方の横断面で丸みのある形状を有する請求項 1 に記載の製品。

17. 前記屈折要素が、それらの基部で約 45° ～ 135° の接触角を有する請求項 16 に記載の製品。

18. 前記屈折要素が、それらの基部で約 60° ～ 約 110° の接触角を有する請求項 16 に記載の製品。

19. 前記屈折要素が、約 200 ～ 6000 ミクロンの平均高さを有する請求項 1 に記載の製品。

20. 前記屈折要素が、約 1000 ～ 4000 ミクロンの平均高さを有する請求項 1 に記載の製品。

21. 前記屈折要素の基部における平均幅が、前記屈折要素の平均高さの約 2 ～ 約 5 倍に等しい請求項 1 に記載の製品。

22. 前記ベースシートの前記前面上に突出する前記屈折要素の部分が、半球状である請求項 1 に記載の製品。

23. 前記屈折要素が、半球の 50 % 未満の形である請求項 1 に記載の製品。

24. 前記屈折要素が、前記再帰反射ベースシート表面積の 50 % 未満と接触する請求項 1 に記載の製品。

25. 前記屈折要素が、前記再帰反射ベースシート表面積の 25 % 未満と接触する請求項 1 に記載の製品。

26. 前記屈折要素が、前記ベースシートの前記前面に無作為に配列される請求項1に記載の製品。

27. 前記屈折要素が、前記ベースシートの前記前面に一樣に配列される請求項1に記載の製品。

28. 前記屈折要素が、前記ベースシートの前記前面に規則正しい模様配置される請求項1に記載の製品。

29. 前記屈折要素の一部が、滑り抵抗性を増大させるように配置された少なくとも1つのとがった部分を含有する請求項1に記載の製品。

30. 前記屈折要素が、角錐台である請求項1に記載の製品。

31. 前記錐体の少なくとも1つの側縁がまっすぐであり、前記ベースシートと約30°～約70°の接触角を形成する請求項30に記載の製品。

32. 前記ベースシートが、透明微小球単層、前記微小球前面を中に包埋するカバー層、および前記微小球後方の随伴反射手段を含み、前記屈折要素が前記カバー層に付着される請求項1に記載の製品。

33. 前記ベースシートが、結合層内に部分的に包埋された後部に再帰反射層のある透明微小球単層と、微小球前に配置されたカバー層とを含む包埋レンズ再帰反射シートを含み、前記カバー層と結合層とが、相互結合の網目状組織で共に結合される請求項1に記載の製品。

34. 前記ベースシートが、キューブコーナ再帰反射要素の単層を含む請求項1に記載の製品。

35. 前記屈折要素、前記カバー層、および前記カバー層上の層からなる群の少なくとも1つの中に着色剤をさらに含む請求項1に記載の製品。

36. 前記屈折要素の少なくとも一部の上部と、前記屈折要素間

の前記カバー層の部分とを覆う、非連続的着色剤含有層をさらに含む請求項1に記載の製品。

37. 自動車の上を通行する表面に適用される請求項1に記載の製品。

38. ガードレール、ジャージー防護壁、建物の壁、塀、電柱、トラフィック

コーン、および車両側面からなる群より選択される垂直的に配置された表面に適用される請求項1に記載の製品。

39. 前記表面の少なくとも一部分が湾曲する請求項38に記載の製品。

40. (a) 再帰反射要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースを提供するステップと、

(b) 屈折要素配列に入射する光の一部が、屈折されて前記ベースシート内を透過し、前記ベースシートによって再帰反射されて、前記屈折要素によってさらに屈折されることによって、再帰反射製品によって再帰反射されるように、前記カバー層前面に屈折要素配列を付着するステップとを含む再帰反射製品の製造方法。

41. 前記屈折要素配列の付着が、熱可塑性樹脂のペレットを前記ベースシート前面に付着させ、その後に、前記ペレットを加熱し、前記ペレットを変形させて前記屈折要素を形成するステップと、製

品を冷却して前記屈折要素を前記前面に結合させるステップとを含む請求項40に記載の方法。

42. トップフィルムおよび前記屈折要素配列を同時に形成し、カバーフィルムを製造するステップと、前記カバーフィルムを前記ベースシートにラミネートするステップとを含む請求項40に記載の方法。

43. 前記カバーフィルムの形成が、押し出しエンボス加工のステップを含む請求項42に記載の方法。

44. 前記カバーフィルムの形成が、キャストおよび硬化加工のステップを含む請求項42に記載の方法。

45. 少なくとも1つの着色剤を前記屈折要素に組み込む、少なくとも1つの着色剤を前記カバー層に組み込む、または少なくとも1つの着色剤を前記カバー層上に形成される層に組み込む、からなる群の少なくとも1つをさらに含む請求項40に記載の方法。

46. (a) 再帰反射要素配列と、カバー層とを含む主要表面を有する再帰反射ベースシートを提供するステップと、

(b) 前記ベースシートの前記主要表面に順応層を適用するステップと

(c) 屈折要素配列を前記カバー層に付着させるステップと、

(d) 前記屈折要素をデボスして、比較的平らな上面を製造

するステップと、

(e) 前記上面に着色層を適用するステップと、

(f) 前記屈折要素が前記ベースシートから突出するように、前記ベースシートをエンボスするステップと

を含む着色再帰反射製品の製造方法。

47. 前記着色剤が、溶剤、交通による摩耗、および紫外線に抵抗性のポリマーを含む請求項46に記載の方法。

48. 前記着色層が、不透明着色剤を含む請求項46に記載の方法。

49. (a) 反射性要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースシートを提供するステップと、

(b) 熱硬化ポリマー層を前記カバー層の一部に適用するステップと

(c) 前記カバー層を加熱して軟化させるステップと、

(d) 屈折要素を配置して、前記軟化させたカバー層に選択的に付着させるステップと、

(e) 前記屈折要素を溶解させるステップと、

(e) 前記カバー層を冷却させて硬化させるステップと

を含む着色再帰反射製品の製造方法。

50. 前記カバー層および前記屈折要素が、熱可塑性ポリマーを含む請求項49に記載の方法。

51. 前記熱硬化ポリマー層が、光透過性である請求項49に記載の方法。

52. 前記熱硬化ポリマーが、光透過性着色剤および不透明着色剤からなる群より選択される着色剤を含む、請求項49に記載の方法。

53. (a) 反射性要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースシートを提供するステップと、

(b) 着色層を前記カバー層の一部に適用し、部分的に印刷されたベースシートを製造するステップと、

(c) トップフィルムおよび屈折要素を同時に押し出して、カバーフィルムを製造するステップと、

(d) 前記屈折要素が、前記ベースシートのほぼ無着色領域上に配置されるように位置合わせして、部分的に印刷されたベースシートと前記カバーシートをラミネートするステップと

を含む着色再帰反射製品の製造方法。

54. 前記カバーフィルムの形成が、押し出しエンボス加工のステップを含む請求項53に記載の方法。

55. 前記カバーフィルムの形成が、キャストおよび硬化加工のステップを含む請求項53に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

高照射角再帰反射製品および製造法

発明の分野

本発明は、濡れた条件下において高照射角と低照射角で、高い再帰反射輝度を示す再帰反射製品と、このような製品の製造方法に関する。製品は道路標示として、あるいは垂直防護壁またはデリニエーター標識として使用するのに良く適している。

背景

道路の中央線および車道最外側線などの上にある道路標示は、自動車のドライバーに視線誘導を提供する上で重要である。道路標示材料は交通標示として車線減少の表示、停止線、および交差点における横断歩道などの様々な用途に用いられている。道路標示の一般的形態は、希望する位置と長さで路面に適用される粘着テープである。テープの上面は、選択された色と典型的に再帰反射特性を有する。

現在、多くの平面道路標示は、例えば二酸化チタン (TiO_2) またはクロム酸鉛 (PbCrO_4) などの顔料粒子を反射体として含有する結合層内に、部分的に包埋された透明微小球を含む露出レンズ光学系に依存している。使用時には、車両のヘッドライトからの光が微小球に入って屈折され、反射顔料粒子に当たる。光の一部は、ドライバーの目に見えるように、一般に最初の光学的入射経路に沿って車両の方向に反射される。これらの微小球の屈折量および集光量は、微小球露出部分上の空気界面における低屈折率の保持に、ある程度左右される。雨天の際には、光の屈折性能を低下させる水が微小球

を濡らすので、再帰反射性能が大幅に低下する。

この問題の解決策の1つは、幾分垂直な立体配置に再帰反射要素が提示される隆起道路標示である。米国特許第4,388,359号 (Ethenら)、第4,988,555号 (Hedblom)、および第4,988,541号 (Hedblom) では、露出レンズ再帰反射要素を担持する突起が側面に付いた道路標示が開示されている。

また、封入レンズ再帰反射構造体を道路標示の上に使用することも、知られて

いる。これらの構造体は、連続的ペイントまたはテープ標示で増強されたスポットガイドとして、典型的に使用される。例えば米国特許第5,277,513号 (Flanaganら) および第5,340,231号 (Sleereら) を参照されたい。平面カバーフィルム (カバーシート、トップシート、トップフィルムなどと称されることもある) の付いた封入レンズ再帰反射シートが、濡れ再帰反射性を改善する手段として構築されている。例えば、カプセル化レンズ再帰反射製品を開示する米国特許第4,025,159号 (McGrath)、包埋レンズ再帰反射製品を開示する米国特許第4,505,967 (Bailey) および第4,664,966号 (Baileyら) を参照されたい。

米国特許第4,145,112号 (Crone) では、基底ベース再帰反射層と、前方および後方 (再帰反射される光の予期される光源に関して定義される) 上向きにのびる縁表面をそれぞれ有する、長軸方向にのびる一連の短い透明突出部を含む光方向付け層とを含む製品が開示されている。前縁表面は、高入射角光の予期される経路を横切って (すなわち比較的垂直に) 配置されるため、接近する自動車からの入射光を高百分率で反射するよりも、むしろ透過する。後縁表面は、前縁表面を通る透過光を、再帰反射要素による再帰反射の所定角度範囲内の経路に反射し、また再帰反射要素によって再帰反射される光を、前縁表面を透過させて、その光源に向けてはねかえすよ

うに配置される。適切な再帰反射性を維持するためには、各突出部の前後上向きにのびる縁表面の正確な立体配置関係を、確立して保持しなくてはならない。さらに長軸方向にのびる突出部は、このようなシートの柔軟性を低下させがちである。米国特許第4,236,788号 (Wyckoff) では、側面からベースシート内への下向き内部反射、および別の側面からベースシート内への連続プリズム間隙への屈折を提供するために、横行プリズムの2側面が調節される、関連タイプの路面マーカーストリップが開示されている。米国特許第4,145,112号で開示される製品と同様に、プリズムの上向きの2面間の正確な立体配置的關係を保持する事が重要である。

米国特許第3,920,346号 (Wyckoff) では、湾曲した縁のある突起を含み、包埋され上向きに配置された再帰反射部材を有するのこ歯様マーカーストリップが

開示されている。隆起突起の湾曲した縁は、入射光損失を低下すると言われており、マーカーストリップ上への広い角度にわたる入射光に対してマーカは明るい。さらに上向きに配置された再帰反射部材を突起に組み込みむことで、接近する自動車からの光の照射または入射角がより狭くなり、製品によるより効果的な再帰反射が可能になる。

米国特許第 4,072,403 号 (Eigenmann) では、雨天条件下で再帰反射が要求される状況において特に有用な、再帰反射アセンブリーが開示されている。そこで開示されるアセンブリーは、小球の特定部分上に透明微小球単層を有する透明小球、および微小球の後方に配置された反射層を含む。「小球/微小球再帰反射アセンブリー」と称されることもある再帰反射アセンブリーは、道路標示の上面に配置されて、高入射角において改善された光の再帰反射を提供する。米国特許第 5,268,789 号 (Bradshaw) では、改善された小球/微小球再帰反射アセンブリーと、このようなアセンブリーの改善された

製造方法とが教示される。

ヨーロッパ特許第 385746 B1 号 (Kobayashiら) では、再帰反射包埋レンズタイプベースシート上に包埋された、大きなガラス微小球層を含む道路標示が開示される。より大きなガラス微小球は空気中に部分的に露出しているので、再帰反射道路標示は雨天条件下で特に有用であると言われる。しかし開示された道路標示は、集光光源としての微小球の使用に限られている。さらに路面マーカは、 $60^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の照射角で、ベースシートの再帰反射性を増大させると教示されるのみである。道路標示用途では、およそ 85° を超える高照射角がより一般的であることが、技術分野では知られている。

現在入手できる道路標示は、時に希望するよりもより狭い照射角範囲に対してのみ、効果的な再帰反射反応を提供する。さらに現在入手できる道路標示は、用途によっては希望されるほど効果的な再帰反射体ではない。例えば、顔料粒子を含む層に部分的に包埋された微小球に依存する現在の商業的な平面道路標示は、約 80m 以下の距離で最も容易に見ることができる。これを超える距離では、入射光の比較的より大きな照射角と、限られた再帰反射効率のために再帰反射輝度は

低下する。高入射角での一般に低い再帰反射性に加えて、平面道路標示は雨天条件下で特に見えにくい。隆起道路標示では雨が隆起部分を流れ落ちるので、濡れ反射性がより良好である。しかし隆起道路標示の付いた道路では、雪かき車が隆起突起を引っかけて路面から標示を剥がしがちなので、除雪が問題になることが多い。

高入射角でも連続的ラインで高再帰反射輝度を示し、濡れた際にも高入射角で効果的な再帰反射輝度を保持する、低プロファイルの再帰反射製品に対する必要性が存在する。ここでの用法では「低プロファイル」とは、高さが雪かきの衝撃に耐えるのに十分低く、1

冬の後に製品に対する損傷が最小である製品を言う。さらにガードレールやジャージー防護壁などの垂直面に使用するために、広い照射角範囲にわたり効果的な再帰反射反応を示す再帰反射製品に対する必要性が存在する。

発明の要約

本発明は、道路標示が観察されるような非常な高照射角（ 88° 以上）での改善された再帰反射性と、低照射角での明るい再帰反射性、濡れ条件下での典型的な道路標示よりもはるかに大きな再帰反射性の非自明性の組み合わせを提供する新しい、好ましくは低プロファイルの再帰反射製品を提供する。発明は、さらにこのような再帰反射製品の新しい製造方法を提供する。

簡単に述べると発明の製品は、封入レンズ再帰反射ベースシートと、ベースシート前面上の屈折要素配列とを含む。ベースシートは、連続的なオーバーレイする透明カバー層の下に、再帰反射要素配列を含む。屈折要素は、屈折要素配列に高照射角で入射する光が屈折し、ベースシート内を透過してベースシートによって再帰反射されるように、再帰反射ベースシートに対して配置される。米国特許第4,145,112号および第4,236,788号で開示された製品中の屈折要素とは異なり、発明の製品の屈折要素の前および後側は、効果的な再帰反射を達成するために互いに正確な立体配置を有する必要がある。ヨーロッパ特許第385746 B1号とは異なり、屈折要素は微小球に限定されない。その結果、発明の再帰反射製品は、非常に容易かつ安価に製造できる。ここで述べるように屈折要素の前と後ろ側は丸

みがあっても良く、あるいは比較的まっすぐなプロフィールでも良い。発明の再帰反射製品は、屈折要素前面における屈折を用いて、高照射角で入射した光をベースシート内に方向付ける。その結果、

発明の製品は、驚くほど明るい再帰反射を提供し、驚くほど耐久性がある。

発明の再帰反射製品は、例えば道路標示の形状寸法におけるように、光が約 85° を超える高照射角で入射する用途に特に良好に適している。このような用途としては、道路標示と、水平標示のように入射光があらゆる方向から来る用途が挙げられる。このような水平標示の実例としては、身障者用駐車区域を示すために一般的に駐車場で路面に配置される指示や記号、および交差点で路面に配置される矢印や車線標示が挙げられる。

さらに発明の再帰反射製品は、ガードレール、通りに沿った建物の壁、ジャージー防護壁、橋脚、支柱、トラフィックバレルなど、特に高入射角で観察される垂直面での使用にも良く適している。発明の再帰反射製品の利点は、高入射角で改善された再帰反射輝度を示すことに加えて、標示が観察されることが多い、例えば垂直線の 30° ~ 40° 以内のより低い照射角でも、高い再帰反射輝度を示すことである。これによって発明の製品は、幹線道路に沿った壁および防護壁上での使用、および車両が広範な角度で構造体に接近する、効果的な再帰反射輝度が望ましいその他の用途に、特に良く適するようになる。例えば第 1 の道路は、その部分と実質的に平行に配置された垂直防護壁を有し、第 2 の道路が第 1 の道路と交差するかもしれない。防護壁が本発明の製品を表面に有するならば、双方の道路の防護壁に接近する車両に効果的な再帰反射を提供して、安全性を向上させるであろう。発明の再帰反射製品は、例えばトラフィックコーンおよびバレルの周囲や、湾曲したガードレール上に巻いて湾曲した形態で使用でき、製品の特別優れた照射角のために、本質的に全ての可視部分沿いに優れた再帰反射輝度を提供する。

濡れた際に再帰反射しない露出レンズ反射性シートとは異なり、

発明の再帰反射製品は濡れ反射性である。すなわち発明の製品は、雨天条件下、

雨は止んでも製品がまだ乾いていない時、早朝で製品上に結露がある時、または類似条件下で再帰反射する。さらに道路標示用途では、屈折要素は隆起表面を提供し、水が流れ落ち易くして製品の濡れ反射性保持を向上させる。しかし隆起表面は、比較的低プロファイルなので、雪かき車が使用される地域でも再帰反射製品の有用性が保たれる。

簡単にまとめると、発明の方法は、(1) 再帰反射要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースシートを提供するステップと、(2) 屈折要素配列に入射した光が屈折されてベースシート内を透過し、ベースシートによって再帰反射されて、屈折要素によってさらに屈折されることによって、再帰反射製品によって再帰反射されるように、ベースシートに対して配置される屈折要素配列をカバー層の上に付着または形成するステップとを含む。

発明の再帰反射製品の製造工程は、光方向付け層と、再帰反射ベースシートとを含む再帰反射製品を作り上げる、以前の工程に比べてはるかに単純である。米国特許第 4,145,112 号および第 4,236,788 号に開示されるような以前の再帰反射製品では、光方向付け層を注意深く配列しなくてはならない。対照的に発明の屈折要素は、希望するならば再帰反射ベースシート上に無作為に配置し、無作為に形成することができる。また再帰反射を達成するために、正確な立体配置の保持は決定的ではないので、以前の再帰反射製品の光方向付け層を歪める道路交通からの衝撃および摩耗が、発明の屈折要素に及ぼす影響ははるかに小さい。最後に正確な形状寸法の保持が決定的ではなく、より柔軟でより従順な材料を選択することができるので、発明の道路標示が路面に留まる性能は向上する。

図の簡単な説明

図を参照して発明をさらに詳しく説明する。

図 1 は、ベース再帰反射層の上に配置された光方向付け層がある既知の道路標示の平面図である。

図 2 は、図 1 に示した道路標示の断面図である。

図 3 は、発明の再帰反射製品実施例の平面図である。

図 4 は、さらに別の再帰反射製品実施例の断面図である。

図 5 は、発明に基づいたさらに別の屈折要素実施例の垂直断面図である。

図 6 は、発明に基づいた屈折要素実施例の垂直断面図である。

図 7 は、接触角を示す発明の再帰反射製品実施例の部分垂直断面図である。

これらの図は理想化されており、一定比率では描かれておらず、例示のみを意図したもので制限は意図しない。

発明実施例の詳細な説明

発明の再帰反射シートは、その他のあらゆる照射角での再帰反射性を著しく損なうことなく、高照射角におけるベースシートの再帰反射性を増大する新しい光学系を有する。「照射」角は、基準軸と入射軸間の角度として定義される（用語集がこの明細書の終わりにある）。ここでの用法では「高照射角」とは、およそ 85° を超える角度を意味する。発明の製品は、高照射角において光を再帰反射できるので、道路標示などの水平用途に有用である。発明のシートは良好な成角と、良好な正面再帰反射輝度を有するので、デリニエーターおよび防護壁標識などの垂直用途に有用である。「正面」輝度とは、典型的に 0° から約 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$ までの低照射角を言う。

図 1 および 2 は、米国特許第 4,145,112 号が開示するような既知

の再帰反射製品を示し、製品 10 は、内的反射する突出部 16 のある光方向付け層 12 と、基底の再帰反射ベースシート 14 と、基底の任意の順応層 18 とを含む。典型的にこのような製品は、さらに順応層 18 の下側に接着剤層（図示せず）を含み、それによって例えば路面（図示せず）などの希望する表面に製品が結合される。上記のように突出部 16 は、内部反射を用いて高照射角光をベースシート 14 内へ方向転換し、次に内部反射を用いてベースシート 14 によって再帰反射される光を光源に向けて方向転換する。層 12 は中間の接着剤層 13 と共に、ベースシート 14 に付着して示される。ベースシート 14 は、主要層 22 の裏側のキューブコーナ再帰反射要素 20 の配列と、主要層 22 に相互結合ボンド 26 の網目状組織でシールされて、再帰反射に必要なキューブコーナ要素 20 上の界面を提供するシールフィルム 24 とを含む。

I. 発明の製品の一般的構造

ここでは、道路標示である発明の再帰反射製品の実施例を図 3 に示す。道路標示 30 は、光屈折要素 34 の配列が上面にある再帰反射ベースシート 32、基底ベースシート 32 の下にある任意の順応層 36、および順応層 36 の下にある任意の接着剤層 38 を含む。

ベースシート 32 として、異なるタイプの再帰反射シートを使用することもできる。典型的に再帰反射ベースシートそれ自体は、例えば角度 $86^{\circ} \sim 89^{\circ}$ のような極端な高照射角では、十分な再帰反射性を提供しない。しかし発明の複合材製品中にこれらのベースシートを使用すると、高照射角および低照射角の双方で非常に良好な再帰反射性能が達成される。

光屈折要素 34 は、再帰反射ベースシートの比較的平らな前面に付着する。このような配置のためこれらの屈折要素は、普通は高照射

角で正反射される光を捕捉する。捕捉された光は、屈折要素によって屈折されてベースシート 32 に入り、ベースシート 32 によって再帰反射され、再度屈折されて元の光源に向けて方向付けられる。

発明の再帰反射製品は、例えば屈折要素中、および／またはベースシートの 1 つ以上の成分中など、少なくとも一部分に着色剤を含有しても良い。一般的な着色剤の例としては、白色、黄色および赤色が挙げられるが、その他の着色剤を希望に応じて使用してもよい。

また交通による損耗や汚れの蓄積から保護するために、薄くて耐摩耗性が高く、および／または汚れ抵抗性のコーティングを再帰反射製品の上面に適用しても良い。好ましくはコーティングは光透過性であり、発明の製品の滑り抵抗性を低下させない。

発明の再帰反射製品の別の実施例を図 4 に示す。道路標示 80 は、屈折要素 60、滑り止め粒子 62、高成角再帰反射ベースシート 82、任意の順応層 74、任意の接着剤層 76、および任意のライナー 78 を含む。ベースシート 82 は、透明ポリマーマトリックス 65 内に包埋された再帰反射要素 68、正反射被覆 70、接着剤層 72、および任意のトップフィルム 66 を含んでも良いカバー層 64 をさらに含む。図 4 に示すように、屈折要素 60 は実質的に半球状である。屈折要素 60 とベースシート 82 間の付

着を向上させるために、トップフィルム66を使用しても良い。

11. 再帰反射ベースシート

本発明には、異なるタイプの再帰反射ベースシートを使用することもできる。発明に使用できる再帰反射ベースシートの实例としては、包埋レンズ再帰反射シートおよびカプセル化レンズ再帰反射シート（すなわち微小球タイプとキューブコーナタイプの両者）が挙げられるが、これに限定されるものではない。またキューブコーナ

要素表面が正反射被覆、または金属化されたキューブコーナシートもベースシートとして機能できる。キューブコーナシートの金属化によってシート照射角が増大することは、技術分野で知られている。

発明に使用される再帰反射ベースシートは、好ましくは良好な成角を有する。すなわちベースシートの再帰反射性は、約 80° 以上の比較的高照射角でも相当高い。再帰反射ベースシートの全成分層は、道路標示用途の場合、シート上を通過する道路交通に起因する反復性衝撃と剪断応力の下でも、あらゆるタイプの天候条件下で好ましくは共に付着する。

カプセル化レンズシートの例としては、後方（すなわち包埋された）部分の上に反射層がある、結合層内に部分的に包埋された透明微小球の単層を含む、微小球ベースの再帰反射シートが挙げられる。微小球の前に配置されたカバー層によって、空気界面が提供される。代案としては、密閉層で保護された空気界面を有するキューブコーナ再帰反射要素の単層を含む、キューブコーナタイプシートを使用することもできる。キューブコーナ要素が正反射性金属層でカバーされた、キューブコーナタイプシートを使用することもできる。キューブコーナタイプシートでは、カバー層がキューブコーナ構成体の一体部分でも、または独立したフィルムでも良い。米国特許第4,025,159号（McGrath）では、ここで使用できるいくつかの微小球タイプおよびキューブコーナタイプカプセル化レンズ再帰反射シートが開示されている。

包埋レンズシートの例としては、（1）前後表面が透明マトリックス内に包埋された透明微小球単層と、（2）微小球後表面から選択された距離に配置された

反射層とを含む、微小球ベースの再帰反射シートが挙げられる。ここでの用法では、カバー層とは微小球の前にある、あらゆる層を意味する。米国特許第4,505,967号 (Bailey)

では、ここで使用するのに特に良好に適した好ましい包埋レンズ再帰反射シートが開示されている。

ここで使用される再帰反射ベースシートは、前面に比較的平らなカバー層を含む。カバー層はベースシートの基底成分を保護し、単層または複層でも良い。カバー層は典型的にポリマーであるが、希望次第でその他の光透過性材料でも良い。それらはシート独自の特性を別々に最適化するように選択できる。

道路標示として使用する場合、典型的に包埋レンズ再帰反射シートが、カプセル化レンズ再帰反射シートよりも好ましい。交通条件に曝された場合、カプセル化レンズシートのような内部空隙を持たない包埋レンズシートの中実構造は、耐久性がより高いと考えられる。包埋レンズ再帰反射シートは、耐久性がかなり高く柔軟な商業的形態で入手できる。これらは高い照射角で、多くのカプセル化レンズ系よりも効果的な、明るい再帰反射性能を提供する実施例において入手できる。さらに多くの包埋レンズシート中の反射層はアルミニウムであり、道路標示材料には一般的にアルミニウム順応層が使用される。この類似点により、異なる金属を使用する場合に生じるかもしれない腐蝕問題の可能性が、最小化されるかもしれない。

微小球ベースの封入レンズ光学系は、微小球の光の屈曲および集束効果を用いて反射体部材上に光を屈折し、光は反射後、屈折されて光源に向けかっではね返される。屈折の程度、すなわち正反射体の最適な配置は、微小球上のカバー層、微小球、存在する場合は微小球と反射体部材間のスペーシング層の相対屈折率に左右される。例えば屈折率が約1.5のカバー層、およびスペーシング層材料と共に使用される場合、屈折率2.25の微小球は、半径の約0.44倍の距離の後方に光を集中させる。スペーシング層の厚さは、好ましくはこれに近似して、光を正反射体の上に集中させる。これらの正確な

光学的関係からのいかなる逸脱も、ベースシートの再帰反射性の損失につながる傾向がある。したがってカバー層は、好ましくは微小球層に堅固に付着したままであり、微小球は好ましくは安定してマトリックス内に配置され、光が再帰反射されるために透過しなくてはならない全ての層は、好ましくは透明で歪みがない。さらに典型的に蒸着アルミニウムである正反射体は、好ましくは亀裂または腐蝕のない実質的に連続的で歪みのない層を保つ。スペーシング層と正反射層の界面は、好ましくはなめらかでしわのない状態を保つ。これらの光学的関係における非常に小さな変化は、ベースシート再帰反射性能、すなわちこのようなベースシートを使用して作られた製品の再帰反射性能の劣化を招く傾向がある。極端に小さな変化では、許容できない輝度の損失は起きないかもしれないが、わずかな変化がこれらの正確な関係に著しい影響を与えることもある。これらの正確な光学的関係を使用して作られたいかなる再帰反射シートでも、日光、雨、道路の油、滑り止めの砂、塩化カルシウム、および車両排気ガスなどその他の影響と組み合わせさせた、繰り返す交通衝撃および剪断応力に耐えることができるのは驚異である。

光が包埋レンズ再帰反射シートに高照射角で入り、微小球を透過すると、光がより垂直に低入射角で入射する場合に集中する微小球の後ではなく、その側面に集中する傾向がある。したがって微小球と反射層間に、適当なスペーシングを維持することが重要である。当業者には理解されるように、スペース被覆層の厚さは、加工方法によってある程度調節できる。スペーシング層が微小球裏側に半球状に、すなわち同心状に従う場合、様々な照射角のために最適なスペーシングが達成できる。米国特許第4,505,967号 (Bailey) は、ここでの使用に適した包埋レンズ再帰反射シートを開示しており、スペーシング層の立体配置と、シートの再帰反射反応との関係

を詳細に考察している。3M SCOTCHLITE 商標の反射性ナンバープレートシート No. 3750 は、発明で利用できる商業的な再帰反射シートの実例である。

用途によっては、道路標示は高い交通量に曝されるため、再帰反射ベースシー

トのカバー層上に光透過性トップフィルムがある場合は、耐久性であることが重要である。トップフィルムは、実質的に連続的で屈折要素と類似の化学族に属し、要素とカバーが共に熔融して永久結合を生じることが好ましい。代案として、要素が良好に付着するならば、その他の組成物も使用できる。

トップフィルムはまた、好ましくは汚れの蓄積に抵抗性であり、透明で路面に沿わせるのに十分柔軟であり、弾性力はできるだけ小さく、無機物の滑り止め粒子に結合し、使用中に明らかな変色をしない。

III. 屈折要素

本発明に従って、ベース再帰反射シートのカバー層に付着した光屈折要素配列がある。ここでの用法では、配列とは要素が一定順序に配列しているか、または無作為に配列されているかに関わらず、複数の屈折要素を意味する。要素は典型的に不連続である。加工中に融合する要素の最小限の重なりを除いて、典型的に屈折要素は、相互に実質的に離れてベースシートのカバー層に付着する。しかし不連続の屈折要素が好ましいものの、連続した要素を使用することもでき、例えば屈折要素は基底のシートで結合されても良い。例えばカバーフィルムは、適切な形状の突起（すなわち屈折要素）配列が片側に付いた、概して平らなシートから作ることもできる。このカバーフィルムは、押し出しエンボス加工またはキャストおよび硬化加工などの便利な方法のいずれかによって作ることができる。カ

バーフィルムは、ベースシートのカバー層に付着させることができる。要素は形と大きさが実質的に一様でも、あるいは異なっても良い。要素は、規則正しく配列されてもあるいは無作為に配列されても良い。

屈折要素に望ましい特性としては、高度な透明度および光沢のある引っかき抵抗性の表面が挙げられる。要素の透過に伴う入射光の損失が最小で、光の大部分が光源に向けて再帰反射されるためには、要素の透明度が重要である。要素表面は、好ましくは引っかき抵抗性で光沢を保ち、引っかき傷による光の散乱を生じない。要素は好ましくは硬度が十分であり、交通の押し延ばし効果に抵抗し、75℃未満の温度（170°F）で明らかな軟化を生じてはならない。好ましくは少なくとも一部の要素は、少なくとも45のショアーD硬度を有する。さらに要素は、

-40℃～75℃ (-40° F～170° F) の温度で、交通の衝撃により亀裂を生じてはならない。要素はまた、好ましくは再帰反射ベースシートに良好に付着して、好ましくは耐油性、汚れ抵抗性、および耐湿性である。要素のその他の望ましい、または好ましい特性としては、淡色、低経費、低融点、および低熔融粘度が挙げられる。

発明に従ってベース再帰反射シートに適用される屈折要素は、ガラス、セラミック、またはポリマーのいずれでも良い。

屈折要素として使用するのに適したポリマー材料の実例としては、ポリカーボネートと、アクリルと、ポリウレタンと、ポリ塩化ビニルと、エチレンメタクリル酸 (E M A A)、エチレンアクリル酸 (E A A)、イオン性架橋 E M A A または E A A を含むポリエチレン酸コポリマーなどのポリオレフィンコポリマーとが挙げられる。好ましい材料は、高い耐衝撃性、低温での柔軟性、色、透明度、耐摩耗性、および好ましいベースシートカバー層への結合強度を有する脂肪族ポリウレ

タンである。

上に要素が直接形成されると、加工に伴う高温によって破損する再帰反射ベースシートは、代わりに要素が前もって付着されたシートにラミネートすることもできる。代案としては、カバー層を望ましくないほど劣化させずにカバー層上に形成、付着できるように、より低い熔融温度特性を有する要素組成物を選択することもできる。さらに望まれる場合は、例えば電子線または紫外線照射によって硬化される硬化性液体モノマー組成物、溶剤蒸発組成物、水分硬化系、および二成分反応系などの非熔融系を使用して、屈折要素を形成することもできる。

屈折要素は、水平断面、すなわち道路標示表面と平行な平面において、例えば楕円形、半円形、長円形、長方形、異形などのいかなる希望の形をとることもできることが理解される。あらゆる方向からの最適再帰反射輝度が望ましい、いくつかの実施例 (例えば交差点の道路標示) では、屈折要素の水平断面は好ましくは実質的に円形である。

例えば最低 75%、頻繁に最低 85%、実質的に要素全体であることも多い各屈折

要素の大部分は、典型的にカバー層上に露出する。

典型的に屈折要素の高さは約 0.2mm ~ 約 6.0mm、より好ましくは約 1mm ~ 約 4mm の範囲にあり、水平断面で丸みを帯びる場合、直径は 1mm ~ 20mm の範囲にあることが好ましい。また屈折要素基部の平均幅が、屈折要素の平均高さの 2 ~ 5 倍であることが望ましい。理想的な屈折要素の形は、半円形またはその一部である。要素のベースシートとの接触角は、好ましくは約 45° ~ 135° 、より好ましくは 60° ~ 110° である。このような立体配置では、高照射角光はベースシートの前縁によって屈折されて、ベースシートに入る。ここでの用法では「接触角」とは、

(1) 屈折要素がベースシート

と交わる箇所に終点を有し、終点で屈折要素の表面に正接する第 1 の光線と、(2) 正接線と同一平面、およびベースシート表面と同一平面にある同一終点を有する第 2 の光線と、によって形成される角度を意味する。図 7 に示すように屈折要素 90 は、第 1 の光線 A および第 2 の光線 B によって画定される終点 P で、ベースシート 92 の上面と接触角 θ を形成する。

屈折要素の形の別の実例は、角錐台である。例えば高さが約 1mm で約 1mm 四方の平らな頂点を有し、約 4mm 四方の底部を有して、頂点と底部が互いに整列するいは中心が一致し、側面が約 33.5° の夾角（すなわち接触角）で底部と交差する要素は、発明での使用に良好に適する。このような要素は、高照射角光の大部分をベースシート内に屈折する。一般に角錐台の少なくとも 1 つの面が垂直断面においてまっすぐで、ベースシートと 30° ~ 70° の接触角を形成することが好ましい。

屈折要素はまた、滑り抵抗性を増大させるようにとがった部分を含有しても良い。場合によっては、とがった部分はポリマーである。希望するならば、それは屈折要素の形成と同時に形成することができる。例えばとがった部分を要素上に含む屈折要素配列を、連続シート上部に含むカバーフィルムを押し出すことができる。とがった部分は、要素を構成する材料の突出の代わりに、要素から突出する滑り抵抗性粒子でも良い。滑り抵抗性粒子は、屈折要素内に包埋できる。好ましくはとがった部分は、滑り抵抗性を最大化するためにできる限り屈折要素の上

面近くに位置する。しかしとがった部分は滑り抵抗性を増大させるならば、屈折要素表面のどこにでも配置することができる。

屈折要素の垂直断面の形、すなわちベースシート表面に垂直な平面の断面は、要素が高照射角光を再帰反射ベースシート内に屈折す

るのに十分なだけ傾斜する面（前面と称される）を、少なくとも1つ含むべきである。しかし非常に緩やかな傾斜を有する、すなわち 10° 未満の接触角を有する屈折要素は、避けるべきである。これらの緩やかな傾斜は、光が屈折要素から遠ざかるように正反射する傾向がある。典型的に要素は、垂直断面において丸みを持ったプロフィールを呈する。

図5に示すような実施例では、屈折要素が垂直断面で直線端を有しても良い。ベースシート52上の屈折要素50は、まっすぐな前面54およびまっすぐな後面56を有する。前面54に入射する光58は、面54によって屈折されてベースシート52に入り、再帰反射される。米国特許番号第4,145,112号（Crone）および第4,236,788号（Wyckoff）が開示する要素とは異なり、要素の前および後側は、再帰反射を達成するために互いに正確な立体配置を有する必要がない。さらにこれらの参考文献で開示された反射機能性光方向付け要素とは異なり、発明の製品の光屈折要素は、比較的柔軟な剛性の低い材料から形成することもできるので、より高い製品耐久性が達成される。これらの特許で開示された要素は、要素の第2の面が第1の面と共に方向付けられ、かつベースシート内に光を反射するような性質であることを必要とする。対照的に発明の屈折要素は、典型的に単一面（すなわち正面）における屈折に依存する。これによって第2の面からの再帰反射を達成するように、第1および第2の面を配置する必要性がなくなり、さらに第2の面を例えば研磨して、反射可能な性質にする必要性もなくなる。反射に必要な性質は、典型的に屈折に要求されるよりもさらに厳しい。最後に、これこれらの参考文献で開示されている製品では、本発明で使用するのに好ましいような高入射角光の再帰反射ができるベースシートの使用は知られていない。

好ましくは光屈折要素の形は、製品に約 70° ～ 90° に入射する光の大部分が屈

折されて、再帰反射ベースシートに入るような形である。発明に従って、 89° を超え典型的には 85° を超える照射角における発明の製品の再帰反射輝度は、ベースシートのみの再帰反射輝度よりも高い。

屈折要素間の間隔は、一様でも良く、あるいは要素が無作為に配列されていても良い。最適輝度を必要としない用途では、最適に満たない要素の間隔を使用することもできる。この無作為の屈折要素配置の特性により、簡単で安価な製造が可能になる。しかし本発明では、各要素が他の要素の陰にならないように要素を特定位置に配置できる、特定模様の一様な配置が有利な場合もある。このようにして入射光の大部分は、道路標示の形状寸法における再帰反射輝度を最適化するように、要素によって捕捉される。例えば予想される照射角における隣接要素の陰影妨害を最小化し、車両のタイヤと、突出した滑り止め粒子を含有する屈折要素間のスペースとの接触表面をより大きくするように、屈折要素を離して配置することもできる。例えば道路、ガードレール、またはその他の構造体に対する発明の製品の順応性を最大にするために、好ましくは屈折要素が占める表面積は、ベースシートの 50% 未満である。より好ましくは、屈折要素が覆う表面積は、25% 未満である。

屈折要素を含めた発明の製品全体は、保護コーティングなどによって保護できる。このようなコーティングは、耐摩耗性および／または汚れ抵抗性を提供する利点がある。保護コーティング構成物の実例としては、セラマーコーティングまたは架橋水性ポリウレタンコーティングが挙げられるが、これに限定されるものではない。

ここでの用法では、「セラマー」とは、遊離基重合性有機液体中に拡散する表面変性コロイドシリカ粒子を含む液体を意味する。コ

ーティングの利点としては、水分、光および熱に対して優れた抵抗性を有する屋外条件に耐える性能と、耐摩耗性と、化学的攻撃および自動車のエンジンオイルやカーボンブラック（例えばタイヤのカーボンブラック）による着色に対する抵抗性と、透明性などの望ましい光学特性と、屈折要素への良好な付着と、優れた柔軟性とが挙げられる。第 1 のステップでは、セラマー前駆体コーティング構成

物が、好ましくは屈折要素上面、および屈折要素で被覆されないベースシート部分を含めた、再帰反射製品の表面に適用される。コーティング構成物は、コーティング総重量の重量%で表した百分率が、約20重量%～約80重量%のエチレン性不飽和モノマーと、約10重量%～約50重量%のアクリレート官能コロイドシリカと、約5重量%～約40重量%のN,N-二置換アクリルアミドモノマーまたはN-置換-N-ビニルアミドモノマーとを含む。次に構成物を硬化させて、耐摩耗性で光透過性のセラマーコーティングを有する再帰反射製品を形成する。セラマー構成物は、吹付け、ロール塗り、浸し塗り、またはナイフ塗布を含めた、技術分野で既知のいくつかの方法のいずれによっても塗布できる。譲受人の係属出願である米国特許出願通し番号第08/444076号（1995年5月19日提出、ここにその全文を参考文献として含めた）では、道路標示および再帰反射シート上でのセラマーの使用が開示されている。

発明での使用に適した架橋水性ポリウレタン保護コーティングの実例としては、CX100商標架橋剤で架橋されたNEOREZ商標R-960ポリウレタン樹脂（どちらもマサチューセッツ州ウィルミントンのZeneca Resinsから入手できる）が挙げられる。当業者には理解されるように、保護コーティングの配合にその他の水性システムおよび架橋剤を使用することもできる。

IV. 製造方法

発明の方法は、（1）反射性要素配列と、カバー層とを含む再帰反射ベースシートを提供するステップと、（2）屈折要素配列に高照射角で入射する光が屈折されて、ベースシート内を透過しベースシートによって再帰反射されて、屈折要素によってさらに屈折されることによって、再帰反射製品によって再帰反射されるように、ベースシートに対して配置される屈折要素配列をカバー層に付着または形成するステップとを含む。

道路標示を製造するための典型的な加工工程では、ベースシート（例えば3M SCOTCHLITE商標反射性ナンバープレートシート No.3750）が、アルミニウム順応層に適用される。続いて屈折要素が、ベースシートのカバー層に付着される。

屈折要素をベースシートに付着するために、いくつかの方法が使用できる。例えば屈折要素が予備形成される場合、例えば加熱および加圧下で、または接着剤などによって、それらをラミネートしてベースシートのカバー層前面に個別に簡単に結合できる。代案としては、例えば押し出しエンボス加工を用いて、トップフィルムの付いたオーバーレイ上の突出として屈折要素配列を形成し、カバーフィルムを製造することができる。このカバーフィルムは、ベースシートのカバー層にラミネートできる。

屈折要素が熱可塑性樹脂からできているような場合、例えば散布などにより、適切な大きさの樹脂粒子がカバー層前面に適用される。続いて十分な時間、十分に加熱して樹脂粒子を変形させ、丸みのある形に流動させてカバー層に結合させる。この場合、カバー層および屈折要素は、加熱時に相互に良好な結合を形成する。これらは典型的に、同様のポリマー族の熱可塑性プラスチックであることが好ましい。望むならばカバー層は、熱可塑性樹脂粒子と同様のポリマ

一族であるように選択されたトップフィルムを含む。

加工工程において滑り止め粒子を使用する場合、屈折要素をベースシートに付着すると同時に、添加するのが典型的である。また製品の着色を希望する箇所によって、例えば染料および／または顔料などの着色剤を、加工工程の適切な時点で導入することもできる。

再帰反射ベースシートの下側にある発明の製品の成分は、好ましくは希望する用途に適するように選択される。例えばスクрим接着剤（すなわち接着剤で飽和されたポリマースクリム）は、再帰反射製品に追加的な強度と同時に接着特性を与える。ふさわしい順応層、接着剤層、強化層などの選択は、当業者にとって容易である。

ポリマー屈折要素の最終的な形は、（１）加工条件、（２）要素の元々の形、（３）ポリマーの熔融特性、および（４）ベース再帰反射シートのカバー層によって異なる。屈折要素は初期形状および続く加工条件次第で、無作為な形状でも、あるいは比較的一様でも良い。

図 6 は、発明に従った再帰反射ベースシートカバー層の上または前主要表面 48

上の 3 つの屈折要素 42、44 および 46 の垂直断面プロフィールを表す。発明の屈折要素は、ガラス、セラミックまたはポリマーの別に関わらず、球形ではなくその一部分である。表面 48 上の要素 42 の部分は、ほとんど完全に球形である。例えば要素 42 は、ベースシートのカバー層内に部分的に包埋された屈折要素、あるいは部分的に溶融した熱可塑性樹脂である。要素 44 は半球状であり、すなわちこれはベースシートのカバー層内により深く包埋された屈折要素、あるいは溶融の程度がより大きい熱可塑性樹脂である。要素 46 は比較的平らであり、すなわちこれは過度に長時間加熱された熱可塑性材料である。

好ましくは屈折要素の縁と、屈折要素基底のベースシート上面との間に形成される接触角は、約 60° ~ 110° である。より大きな接触

角でベースシートに接触する要素は、光学的性能を低下させるかもしれない汚れの蓄積を保持する可能性がより高い間隙を呈する。より大きな接触角はまた、屈折要素のベースシートへの結合度を弱める。しかしより小さな接触角でベースシートに接触する屈折要素は、入射光が再帰反射されるようにベースシート内に屈折するよりも、むしろそれを正反射する傾向がある。さらに接触角のより小さい屈折要素は、より低い垂直高を有する傾向があり、集光能力が低下する。

発明の製品の屈折要素は、典型的に好ましくは要素 44 のプロフィール、すなわち実質的に半球状の垂直断面プロフィールを有する。屈折要素は好ましくは、入射光の大部分が屈折されてベースシート内に入るような形状を有する。

要素 42 のような垂直断面プロフィールを有する要素は、汚れや岩屑の蓄積を生じやすい傾向があり、結果的に再帰反射輝度が低下する。またこのような丸みのある要素は、ベースシートと接触する屈折要素の表面積がより狭いので、ベースの再帰反射シートから抜け落ちやすい。要素 42 のような屈折要素は、比較的短いオープン時間および／または比較的低いオープン温度を用いて形成されるので、熱可塑性要素はあまり流動せず平らにならない。しかし、例えば交通防護壁側面などの（車に轢かれる道路標識に比べて）衝撃の可能性が低く、雨が洗浄作用を提供する垂直用途においては、このような形を有する屈折要素の付いた発明の再帰反射製品で、十分であることが理解されるであろう。

要素46は、より長時間および／またはより高温で加熱され、より平らになった熱可塑性要素を表す。このような平らな要素は、丸みのある要素よりも再帰反射ベースシートにより堅固に付着するが、前縁の垂直プロファイル次第では、屈折性がより小さい場合もあり、

結果的に得られる製品は高照射角での再帰反射性がより低くなる。例えば要素44のようなさらに丸みのある要素は、光の屈折程度がより大きいために、結果的により高い再帰反射性をもたらす。入射光を捕捉する投影面積はより大きく、散乱あるいは反射されて面から遠ざかる入射光は典型的により少ない。

ポリマー要素が無作為に適用され、続いて加熱される場合、要素の一部が加熱時に共に流動することもある。結果的に得られる要素の再帰反射性は、個々の2つの要素よりも低いが、この新たな楕円形要素からの再帰反射性は概してかなり高い。要素が道路交通に対して横向きに方向付けられると、楕円形要素からの最大再帰反射性が得られる。

V. 着色剤

再帰反射製品の選択された部分、または全体に着色剤を添加するために多くの方法が使用できる。道路標示用途においては、望ましい着色剤の例としては、特に白色、黄色、赤色および青色が挙げられる。着色剤は希望に応じて、光透過性でも不透明でも良い。

着色剤が光路内に配置される場合、再帰反射性能が望ましくないほど低下しないように、典型的に光透過性であることが好ましい。しかし場合によっては、例えばより明るい全体的な色、または外観その他の希望する効果を提供しながら、再帰反射輝度を低下させる位置に配置された不透明着色剤の使用が望ましいことが理解される。

光透過性着色剤は、日中および夜間の双方における発明の製品の色を向上できる。道路標示およびその他の用途においては、例えば黄色と白色の標識のような着色マーカーを、運転者が相互に区別することが重要である。夜間に色を得る1つの方法は、光路内に光透過性着色材料を配置することである。

1つのアプローチでは、着色ベースシートを用いて色が得られる。例えば図4では、光透過性マトリックス65は、例えば黄色のような希望する色を用いて作られる。カプセル化レンズキューブコーナベースシートにおいては、キューブコーナそれ自体を着色することもできる。別のアプローチは、必要に応じて着色トップフィルムを使用することである。例えば発明の製品は、光透過性の黄色、赤色または青色着色トップフィルムを用いて作ることができる。また着色屈折要素を使用しても良い。光透過性着色屈折要素と共に光透過性着色トップフィルムを使用すると、結果的に非常に効果的な着色再帰反射製品が得られる。代案としては、ベースシートのカバー層上に光透過性着色層を印刷することもできる。印刷されたベースシート上に、無色トップフィルムを適用することもできる。このアプローチには、着色層を埋めてその耐久性を向上させる利点がある。また印刷により、複数の着色層の模様を加えて希望する記号または指示を形成することができる。

不透明着色剤は、主に発明の製品の日中の色を向上するために典型的に使用され、好ましくは光路の外にあって再帰反射性能を低下させない。したがって、アルミニウム反射層のために最初灰色に着色されたベースシートを、不透明着色剤の添加により希望する色に変化させることができる。例えばより白い製品を製造するための1つのアプローチは、ベースシートのカバー上に屈折要素と共に、白色で不透明なセグメントを使用することである。これらの特定のセグメントは入射光を再帰反射しないが、これらを少量使用するとシートの白さが増大する。例えば白色に染色された樹脂ペレット（おそらくは光屈折要素に用いたのと同じの樹脂）を屈折要素間のベースシート上に適用し、加熱溶融させてベースシートに付着させることもできる。

代案としては、再帰反射反応が幾分低下するものの、希望する色の着色セグメントを光屈折要素の一部分ならびにベースシートに適用することもできる。例えば着色再帰反射製品の製造方法には、(1)再帰反射要素配列とカバー層とを含む再帰反射ベースシートを提供するステップと、(2)ベースシート底部に順応層をラミネートするステップと、(3)ベースシートのカバー層上に屈折要素配

列を付着させるステップと、(4) 屈折要素をデボスして比較的平らな上面を製造するステップと、(5) 着色層を上面に適用するステップと、(6) 屈折要素がベースシートから突出するようにベースシートをエンボスするステップとが含まれる。

「デボス」とはエンボスの逆、すなわちテクスチャのある表面を比較的平らにすることを意味する。ここでの用法では、最初にベースシート上面から突出する屈折要素が、押し込まれてベースシートと比較的同じ高さになることを言う。デボスの 1 つの方法は、付着する順応層および屈折要素と共に、ベースシートを 1 組のローラーに送り込むことである。例えば、屈折要素を鋼ロールに接触させる一方、順応層はラミネート加工の圧力下で変形できるゴムロールに接触させる。圧力がかけられて、屈折要素が順応層内に押し込まれる。デボス後、シート上面が完璧に平滑である必要はない。いくらかの表面の形状は許される。好ましくは結果的に得られるベースシート表面は、可能な限り屈折要素とほぼ同一面にある。デボス後、いずれかの便利な方法によって、着色層がベースシート部分、屈折要素部分、および存在すれば滑り止め粒子に適用される。

ベースシートの選択された部分の上に屈折要素を付加する前に、不透明着色層を転写することもできる。例えば着色再帰反射製品の製造方法は、(1) 反射性要素配列と熱可塑性カバー層とを含む再帰反射ベースを提供するステップと、(2) 非連続的熱硬化ポリマ

ーを規則正しい模様にかバー層上に提供して、部分的に印刷されたベースシートを製造するステップと、(3) 部分的に印刷されたベースシートを加熱してカバー層を軟化するステップと、(4) カバー層が軟化している間に、部分的に印刷されたベースシート上に屈折要素を配置して、屈折要素を選択的に付着させるステップと、(5) 冷却するステップとを含む。熱硬化ポリマー部分が、希望する着色剤を含有しても良い。例えば 1 つの実施例では、屈折要素の下側領域、すなわちそれらのカバーシートへの結合箇所を除いて、ベースシートの全領域を熱硬化性着色層で印刷できる。別の実施例では、屈折要素を一定半径で囲むように、光透過性熱硬化ポリマーを印刷することができる。シートの残りの部分は別の着

色熱硬化ポリマーで、例えば白色に印刷できる。屈折要素の直下の領域は印刷されない。光線は屈折要素基部外のベースシートに入ることができるので、屈折要素を囲む光透過性ポリマー領域は、光線がベースシートに入り、ベースシートによって再帰反射されることを可能にする。同方法には、屈折要素を順序良く配置することで、費用有効性のために屈折要素の使用量を最小化する一方で、製品の光学的効率を増大させるという利点がある。

着色層の構成物が存在する場合、それは溶剤、交通による摩耗、および紫外線に対して抵抗性でなくてはならない。着色剤溶液の一例は、78重量%のNEOREZ商標R960水性ウレタン樹脂（マサチューセッツ州ウィルミントンのZeneca Resins）、19重量%のWW3000商標二酸化チタン分散液（ペンシルベニア州フェアレスヒルズのHeucotech Ltd.）および3重量%のCX100架橋剤（マサチューセッツ州ウィルミントンのZeneca Resins）を含む。その他の着色層構成物も使用できることは、当業者には明らかである。

不透明および光透過性着色剤の組み合わせを使用することは、当

業者には明らかである。例えば光路にある光透過性着色屈折要素を、光路外にある不透明着色層と共に使用することもできる。このようにすれば製品は、効果的な日中および夜間色を有することができる。したがって、上記の不透明および光透過性着色システムの組み合わせのいずれでも使用できる。

VI. 滑り止め粒子

滑り止め粒子は、多くの道路標示製品において、路面マーカの滑り抵抗性を増大させるための一般的成分であり、技術分野で広く用いられている。これらは、車両のタイヤと接触する製品表面のどこにでも配置できる。

典型的に滑り止め粒子は、ベースシートのカバーフィルムが軟化状態にあるうちに、その上に無作為に撒くことができる。滑り止め粒子が、屈折要素の天頂近くに優先的に配置できることが明らかにされた。例えば、屈折要素が上にあるベースシートのウェブを、結合材構成物でキスロール塗装できる。キスロール塗装とは、構成物が屈折要素の上部のみに、望ましく塗布される塗装方法を意味する。すなわち溶液は、屈折要素の上のみに「キス」することを許される。この工程

は塗装ロール間のギャップを調節し、屈折要素の上部のみがコーティング構成物に接触するように、ウェブを保持することで実施される。構成物が濡れている内に、大量の滑り止め粒子がウェブ上に撒かれる。ベースシートの残りの部分は乾いているので、粒子は濡れた領域のみに付着する。余分な滑り止め粒子は、ウェブから振り落とされる。続いてウェブを一連のオープンに送り、濡れた結合材構成物を乾燥、硬化または固化する。その結果、滑り止め粒子は選択的に屈折要素の上部領域に固着するので、滑り止め抵抗性が提供される。

VII. 用途

本発明の再帰反射製品は、いくつもの異なる用途、特に濡れた条件下、および特に光が高照射角で入射する際に有利に使用できる。製品は特に、道路標示または水平標示として使用するのに良く適している。高照射角および低照射角双方における高い再帰反射性のために、製品はジャージー防護壁またはガードレールなどの垂直用途や、トラフィックバレル、チューブおよびコーンなどの湾曲した表面用途や、あるいは車両表面や、製品の特別優れた効果的照射角が有利であるその他の用途にも良く適している。例えば発明のシートの多くの実施例は、 0° からほぼ 90° までの照射角全体にわたり効果的な再帰反射を提供できる。その結果、シートが電信柱またはバレルなどの物体の周囲に巻かれた場合、視線内のシートの表面全体は、観察者から湾曲して遠ざかる製品表面の部分を含めて、効果的な再帰反射を提供できる。これによって効果的な再帰反射領域が拡大し、より多くの可視標識が提供されることで安全性が向上する。さらに第1の道路に平行し、第1の道路の第2の道路からの反対側で、第1の道路と交差する第2の道路に垂直であるガードレール、ジャージー防護壁、または壁の上のストリップなどの単一の標識は、第1および第2の道路双方の車両ドライバーから見える、非常に明るく効果的な再帰反射反応を提供できる。

本発明の別の利点は、再帰反射製品が多くの方向から見えることである。この多方向性特性によって、発明は、車両が多くの角度から接近する水平標示用途、交差点標識、その他に特に良く適したものになる。

このシートの着色の容易さも、特に水平標示において同シートを有用にする。再

帰反射される光が、日中見られるのとはほぼ同じ色合い

と模様を呈するように、透明色層をシート上に図形模様に印刷することもできる。このような印刷は、要素および連続的にオーバーレイする透明中実カバーの両者によって道路上の摩耗から保護されるように、トップフィルム層の下にインクが印刷されれば特に有用である。一般的に使用されるインクは薄く、露出したままであると道路交通によって急速に摩耗するので、この特徴は特に重要である。

発明の材料は、ロール状に巻くことができる。屈折要素が形成する突出部は、巻き取りの障害になるほど実質的なものではない。

VIII. 実施例

発明を以下の制限を意図しない実施例によって説明する。

濡れ再帰反射性

88.76°の照射角および1.05°の観測角度で再帰反射輝度を測定するLTL 2000（デンマーク、リングリーのDella Light & Opticsから入手できる）を用いて、反射性シートの濡れ再帰反射性を測定した。このような立体配置は、反射性道路標示から30mの距離にいる平均的な自動車のドライバーが経験するのと同様である。最初にシートを試験領域に水平に置いて、次に水道水と0.1重量% A J A X 商標食器洗い用洗剤の溶液を大量にかけた。溶液が流れ落ちてから、約10秒以内に輝度測定を行った。シートの表面水和性を増大させるために、洗剤を水に添加した。洗剤はまた、反射性道路標示が道路にしばらく設置され、日光、摩耗性の砂、および汚れの蓄積の作用によって水和性が増大した後の雨の影響を良好にシミュレートする。

再帰反射輝度測定

いくつかのサンプルの再帰反射輝度測定は、ASTM D 4061-94に従って行った。ASTM E 808-94に述べられた内的形状寸法を使用した。提示角は一定に0°に保ち、方向角は-180°に保った。

いくつかのサンプルのミリカンデラ／ルクス／㎡での再帰反射輝度、すなわち再帰反射輝度 R_r の係数は、1989年型Pontiac Bonnevilleの運転者に対する、

以下のような4つの異なる観測距離に対応する照射角および観測角で測定した。

<u>距離</u>	<u>照射角</u>	<u>観測角</u>
30 m	88.5°	1.0°
50 m	89.3°	0.6°
80 m	89.6°	0.4°
120 m	89.7°	0.25°

色の測定

CAPYは、シートの白さの色度測定である。CAPYの値はASTME 97-77に従って、Hunter分光光度計（Hunter MiniScan XE）を使用して測定した。

滑り抵抗性の測定

滑り抵抗性は、シート上でタイヤが滑る傾向の測定値である。この滑り抵抗性は、ASTME 303に従って測定した。

実施例1

脂肪族ポリエステル熱可塑性ポリウレタンであるMORTHANE商標PN3 429-215（ニューハンプシャー州ブルックのMorton Internationalから入手できる）を、標準押し出し条件下で一軸スクリュウ押出機およびフィルムダイを使用して、ポリエチレンテレフタレート（PET）担体上に押し出した。この押し出しによって、厚さ50ミクロン（2ミル）のウレタンフィルムトップフィルムが形

成された。

Q-THANE商標QI 4820（K. J. Quinn & Company, Inc. から入手できる）を含有する下塗り溶液を、トルエン/ブタノール混合液（50/50重量%）によって約200cpsに希釈した。希釈下塗り溶液を150ライン四角グラビアロールを用いて、一般的グラビアコーティング技術により、高成角ベースシート 3M SCOTCHLITE商標反射性ナンバープレートシート No. 3750（ミネソタ州セントポールの3M Companyから入手できる）上面に塗布した。シートにはシリコン紙ライナーが付いていた。。66℃～121℃（150° F～250° F）に加熱した一連のオープンに、約9.1m/分（30フィート/分）の速度で通過させて溶液を乾燥

させた。

加熱ホット缶とゴム被覆加圧ロールを使用して、高成角ベースシートの下塗りされた表面にPET担体の付いたポリウレタンフィルムをラミネートした。加圧ロールは、速度6.1m/分(20フィート/分)、圧力19kg/幅1cm、および温度150℃(300°F)で操作された。

ポリウレタンフィルムからPET担体を剥がして除去した。シリコン紙ライナーを高成角ベースシートから剥がして、接着剤を露出させた。厚さ75ミクロン(3ミル)のNo.1145-O単ロールアルミ箔(A. J. Oster Foils, Inc.から入手できる)順応層を露出接着剤にラミネートして、複合材シートを製造した。

この複合材シートをアルミ箔側を下にして、225℃(440°F)の空気対流オーブンに入れた。15秒後にオーブンを開いて、熱可塑性ポリウレタンであるMORTHANE商標L425.91ペレット(Morlonから入手できる)をシート表面に振りかけた。オーブンを再度閉じて、ペレットの付いたシートをさらに5分間加熱した。ペレットで被覆されたシートをオーブンから取り出して、室温でおよそ1分間冷却

した。

大きさがほぼ一様な熱可塑性ペレットは、複合シート上に無作為に適用された。ペレットは、ペレット相互の陰影妨害が最小になるようににまばらに、しかし結果的に強い再帰反射特性を与えるように十分緻密に適用した。ペレットの塗布量は、シート1平方メートルあたり約300g、あるいはシート1平方メートルあたりおよそペレット13,000個であった。ペレットは最初、長軸が4.5mmで短軸が3mmの楕円形であった。加熱が進むに従って、ペレットの底面は平らになった。ペレットの露出部分は丸みを帯び、あるいは球形になった。結果的に得られた屈折要素は高さが約4.5mmで、幅は基部で約5mmであった。

次に複合材シートのアルミ箔側を、アスファルトおよびコンクリートへの付着に適したゴムベースの感圧接着剤にラミネートして、再帰反射製品を製造した。再帰反射製品は再帰反射分析のために、アルミニウムの試験パネルにラミネートされた。

表 1 では、加工前の、および上記の説明に従って実施例を製造した後の、3M SCOTCHLITE 商標反射性ナンバープレートシート No. 3750 の再帰反射性能が、あらゆる照射角で比較される。輝度測定は観測角 1.0° で行った。輝度はミリカンデラ/ルクス/ m^2 、すなわち再帰反射輝度 R_i の係数として測定した。

表 1 : ASTM D-4061-94 に従って観測角 1.0° で測定した再帰反射輝度

照射角	ベースシート ($\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lux}$)	発明の製品 ($\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lux}$)
-4	9749	10363
10	9689	10245
20	9479	10024
30	9433	10038
40	9997	10715
45	9978	10721
50	9299	9980
55	8676	9204
60	9308	8562
65	8141	7998
70	7643	7104
75	6205	5502
80	3615	3239
85	981	1536
88.5	137	1840

表 1 が示すように、低照射角においても発明の製品の輝度は損なわれない。事実、より低い照射角（約 50° 未満）においても、発明の製品の輝度は低下しない。約 88.5° の非常に高い照射角では、輝度が少なくとも 10 倍増加する。

実施例 1 B

1 平方メートルあたり 94 g のペレットを使用して、1 平方メートルあたり約 40 00 個の屈折要素を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして道路標示材料を製造した。

実施例 2

熱可塑性ポリエチレンメタクリル酸コポリマー (EMAA) 樹脂 (DuPont からの NUCREL 商標 699) を、一軸スクリュウ押出機を使用して、およそ $50 \mu\text{m}$ の厚さに PET 担体上に押し出しコーティ

ングした。コーティングダイおよび押し出し条件は、この特定の樹脂に対してDuPontが提案するのと同様であった。高成角ベースシート(3M SCOTCH LITE 商標反射性ナンバープレートシート No.3750「3750シート」)の上面(シリコン保護ライナーから遠位の側)をMorton Chemical Co.から入手できる水性EAA(ポリエチレンアクリル酸)であるADCOTE 商標50T4983で下塗りした後に、その前面に結果的に得られたPET担体上のフィルムを熱ラミネートした。20部のエチルアルコールを、100部のADCOTE 商標50T4983に添加した。この溶液を150ライン四角グラビア模様を用いて、通常のグラビアコーティング技術により、3750シートの表面に塗布し、強制空気対流オーブンで1分間93℃(200°F)で乾燥した。実施例1と同一のラミネート条件を用いて、PET担体上に担持された厚さ50μm(2ミル)のEMAAフィルムを、3750シートの下塗りした側に熱ラミネートした。実施例1と同様に、PET担体を剥がして除去し、75ミクロン(3ミル)のアルミ箔(A. J. Oster Foils, Incから入手できるNo. 1145-O単ロールアルミ箔)に複合材をラミネートした。

結果的に得られたシートを205℃(400°F)のオーブンで15秒間予熱した後、シートにNUCREL 商標699ペレット(トップフィルムを製造するために前に使用したのと同じ材料)を散布した。このNUCREL 商標ペレットの付いたシートを、閉じた205℃(400°F)のオーブンに様々な時間入れてから、取り出して水中で1分間冷却した。

実施例 2 A

余熱した複合材シートの上にNUCREL 商標699ペレットを散布してから、205℃(400°F)のオーブンに約45秒間入れた。結果的

に得られた屈折要素は、図6の要素42と同様の形を有した。実施例1と同様にして感圧接着剤に複合材シートをラミネートし、再帰反射製品を製造した。

実施例 2 B

余熱した複合材シートの上にNUCREL 商標699ペレットを散布してから、205℃(400°F)のオーブンに約60秒間入れた。結果的に得られた屈折要素は、図6の要素44と同様の形を有した。実施例1と同様にして感圧接着剤に複合材シ

ートをラミネートし、再帰反射製品を製造した。

実施例 2 C

余熱した複合材シートの上に N U C R E L 商標 699 ベレットを散布してから、205℃ (400° F) のオーブンに約 90 秒間入れた。結果的に得られた屈折要素は、図 6 の要素 46 と同様の形を有した。実施例 1 と同様にして感圧接着剤に複合材シートをラミネートし、再帰反射製品を製造した。

実施例 3

P E T 担体上に厚さ 250 μ m のポリウレタンフィルムを製造するように、押し出し条件 (毎分スクリュウ回転速度およびフィルム引き取り速度) を調節したこと以外は、この実施例の押し出しフィルムおよび担体は、実施例 1 と同様であった。ベース再帰反射シートへのポリウレタンフィルムのラミネート、P E T 担体の除去、および 75 ミクロン (3 ミル) アルミ箔へのラミネートは、実施例 1 と同様であった。アルミ箔へのラミネート後、12 ミクロン (0.5 ミル) シリコン被覆 P E T フィルム (シリコン P E T フィルムは Courtaulds から

入手できる) を型に接触させ、複合材シートのポリウレタン側をシリコン P E T に接触させ、およそ 3 mm (0.125 インチ) 厚さの平面鋼板受け板を複合材シートのアルミ箔側に接触させて、複合材アルミ箔裏打ちシートを型の上の加熱した油圧プレスに入れた。41,300 k P a (6000 P S I) の圧力で油圧プレスを閉じて、型を 190℃ (370° F) の温度に加熱した。次にプレスから取り出す前に、型を 52℃ (125° F) に冷却した。P E T を除去して廃棄した。プレス中の型は、米国特許番号第 4,145,112 号の図 2 に示されるのと同様のひだつき模様を有した。しかし P E T が堅いため、実際の成形品は、ここに示した図 5 により良く似ていた。最後にひだ状でアルミ箔で裏打ちされた複合材シートを、ゴムベースの感圧接着剤にラミネートした。

実施例 4

E M A A トップフィルムの厚さが 50 μ m ではなく 250 μ m であり、使用されたポリマーベレットが、S U R L Y N 商標 9910 (D u P o n t から入手できるポリエチレンメタクリル酸と亜鉛塩のイオノマー) であったこと以外は、実施例 4 の製造方

法は実施例2と同様であった。SURLYN商標ペレットの付いたシートを250℃(480°F)のオーブンで5分間加熱し、結果的に図4の要素44と同様の形を得た。SURLYN商標樹脂の高い熔融粘度のために、ペレットはかなり球形を保つ傾向があったが、より厚い最上層は毛管作用のためSURLYN商標ペレットの側面を這い上がる傾向があり、結果的にこれらの球形ペレットは良好に固着した。

実施例について、上記のようにしてミリカンデラ/ルクス/㎡で測定した濡れ再帰反射輝度は、以下のである。

表2: LTL 2000を用いて測定した濡れ再帰反射輝度

実施例番号	再帰反射輝度
1	2300
1B	1100
2A	1700
2B	1600
2C	1400
3	試験せず
4	2200

比較すると、3つの商業的道路標示テープ3M SCOTCH-LANE商標脱着式道路標示テープ620、3M SCOTCH-LANE商標脱着式道路標示テープNo.5710、および3M STAMARK商標高性能道路標示テープ380は、全て再帰反射輝度が100ミリカンデラ/ルクス/㎡未満であった。

実施例5

以下の手順を用いて、再帰反射製品を製造した。

A) ポリマーペレットの調製

メルトインデックスが12である粉末脂肪族ポリウレタンL425.91(ASTM D1238方法A、条件200/8.7に従って試験した)を、共回転モード操作および450回転/分(R.P.M)のスクリュウ速度を用いて、34mm二軸スクリュウ押出機に13.6kg/時間の速度で送り込んだ。二孔ストランドダイを通してポリマーを熔融押し出しして、即座に水浴中で急冷した。過剰な水を吹き飛ばし、Conair model 304ペレット製造機を使用してストランドを切断した。平均長2.74mmおよび平均直径2.36mmのほぼ円筒形のペレットを作り出すように、ペレット製造機速度を調節

した。ペレットを室温で1週間エージングしてから、個々のフリーフローペレット内に形成したかもしれないペレットの凝集を、強力ミキサー (Waring blende r モデル 91-

263) に入れて破碎した。押し出し後、同一試験方法および条件を用いてペレットをメルトインデックスについて再度試験したところ、およそ60メルトインデックスであることが分かった。これらのペレットを使用して、トップフィルムおよび屈折要素を製造した。

B) トップフィルムの押し出し

上 (セクション A) で製造したペレットを脱湿乾燥機中で18時間54℃で乾燥した。次に通常の押し出しコーティング技術を用いて、これらをスクリュース速度80 R P M で31.75mm 24:1 一軸スクリュース押出機を通して押し出し、屈曲リップフィルムダイを通して熔融フィードして、0.06mmペリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム上に押し出しコーティングした。キャストリングホイールの引き取り速度を調節して、縁が幅0.317mに化粧裁ちされた塗り厚約0.1mmのフィルムを製造した。フィルムは後の使用に備えて巻かれた。

C) ベース再帰反射シートおよび順応層の調製

脂肪族ポリウレタン溶液 (K. J. Quinn & CoからのQ C 4820) を使用して、3 M S C O T C H L I T E 商標反射性ナンバープレートシート No. 3750 (「3750 シート」と称されミネソタ州セントポールの3Mから入手できる) を下塗りした。Q C 4820溶液は最初にイソプロパノール/トルエン混合液 (50/50重量%) を用いて、粘度約200cpsに希釈した。次に150ライン四角グラビアシリンダーを用いて、一般的グラビアコーティング技術により、この希釈溶液を3750シート上面に塗布し、各オープン長さが約7.6m、オープン温度が65/79/93/107/121 (全て℃) の一連のオープン5台を通過速度30.5m/分で通して乾燥し、下塗りシートを製造して保存のために巻いた。3750シートは、接着剤および保護ライナーと共に提供される。

次に以下のような熱ラミネート加工を用いて、下塗りされた3750シートを上

セクションBで製造したトップフィルムに結合した。トップフィルムの巻きをほどこいて、直径が0.61mで表面温度が149℃であるホット缶の上を(フィルムのPET側をホット缶に接触させて)通した。3750シートの下塗り表面にトップフィルムをラミネートする前に、ロールの円周の約4分の1をホット缶上に残した。ホット缶と、圧力1300kgの直径0.2mのゴム被覆加圧ロール間でラミネートが生じた。ゴムロールのショアーA堅さは、55と測定された。ホット缶と加圧ロールは、それぞれ幅が0.46mであった。下塗りした3750シートは幅が0.311mであり、一方トップフィルムは幅が0.317mであった。ロールは全て、分速約9.1mの表面速度で回転された。組み合わせたシートを缶の円周の約4分の1、ホット缶上に残した。続いてそれをホット缶から取り除き、水冷ローラーの上を通した。インラインでPETをトップフィルムから引き剥がしながら、再帰反射ベースシートを製造して保管のために巻いた。

ユニットを室温で操作したこと以外は、上と同一のホット缶と加圧ローラー装置を用いてベースシート(下塗りした3750シートにラミネートしたトップフィルム)の巻きをほどこいて、厚さ0.076mmのアルミ箔順応層(A. J. Oster Foils Inc.から入手できるNo.1145-0単ロールアルミ箔)にラミネートした。最初に3750シートの裏面保護ライナーを除去して、感圧接着剤を露出した。次に加圧ローラーを使用して、ベースシートをアルミ箔にラミネートした。

D) 滑り止め粒子および屈折要素の適用

上のセクションCで製造したアルミ箔上のベースシートの巻きをほどこいて、上のセクションCで3750シートの下塗りに使用したのと同じ一連のオープン5台を通過させた。オープン温度は

232/232/232/232(全て℃)に設定され、ウェブ速度は分速12.2mに設定された。

5番目のオープンのスイッチは切った。1番目のオープンを通過後、ウェブは1番目と2番目のオープンの間の領域に入り、セラミックの滑り止め粒子が16.7g/m²の割で加熱したウェブ上に散布された。ウェブが熱くトップフィルムは柔軟であるので、滑り止め粒子は表面に軽く留まった。次にウェブを残りのオープンに即座に入れて加熱した。結果的に滑り止め粒子は、重力作用と毛管作用によ

り軟化したトップフィルムにより堅固に付着して、滑り止め被覆ベースシートが製造された。5番目のゾーンは、ウェブを保管のために巻く前に、冷却時間を与えるために意図的にスイッチを切った。

滑り止め被覆ベースシートの巻きをほどき、続いて同じ一連のオープンによって加工した。ここではオープン温度は、210/210/210/210（全て℃）に設定され、分速は13.7mであった。5番目のゾーンはスイッチを切った。ウェブが5番目のオープンを通過後、再度1番目と2番目のオープンの間の領域に入り、セクションAで製造されたウレタンペレットがウェブ上に散布された。ペレットは138g/m²の割合で適用し、熱いシートの表面に部分的に留まった。再びウェブを即座に第2のオープンとそれに続くオープンに入れて、加熱し軟化させて図6の屈折要素44と同様のほぼ半球状の屈折要素を形成した。巻き取り前に、ウェブをゾーン5のオープン内で冷却した。最後にゴムベースの感圧接着剤をアルミニウム順応層に塗って、再帰反射製品を製造した。これらの製品を道路表面に適用したところ、乾燥および濡れ（雨天）条件下の双方で、優れた再帰反射を有することが分かった。

実施例 5 A

ペレットの適用と屈折要素への形成を、分速9.1mのウェブ速度で実施したこと以外は、実施例5に従ってシートを製造した。結果的に得られた再帰反射製品は、図6の要素46と同様の屈折要素を含んだ。

実施例 5 B

ペレットの適用と屈折要素への形成を、分速19.8mのウェブ速度で実施したこと以外は、実施例5に従ってシートを製造した。結果的に得られた再帰反射製品は、図6の要素42と同様の屈折要素を含んだ。

実施例 6

以下の点を除いて、実施例5に従って再帰反射製品を製造した。セクションAでは、ペレットが製造されない。セクションBでは、NUCREL商標699（DuPontから入手できるポリエチレンメタクリル酸（EMAA）コポリマー）を同様のPETライナー上に押し出して、ポリマーとフィルムの厚さのために温度、

速度、その他を調節して、厚さ0.05のフィルムを製造した。セクションCは、使用した下塗り剤がADCOTE商標50T4983 (Morton Chemical Co.から入手できる水性EAA (ポリエチレンアクリル酸) コポリマー) であり、20重量%のエチルアルコールで希釈したこと以外は、全く同じであった。セクションDでは、滑り止め粒子は使用しなかった。また屈折要素は、SURLYN商標1702 (DuPontから入手できるイオン性架橋結合EMAA) を使用して製造された。再びゴムベースの接着剤を適用して再帰反射製品が製造され、次にそれはセメント垂直防護壁 (「ジャージー防護壁」と称されることが多い) に適用された。この場合もやはり、反射は乾燥および濡れ双方の環境で優れていた。

実施例 7

順応層にゴムベースの接着剤を適用しなかったこと以外は、実施例5に従って再帰反射製品を製造した。この中間体再帰反射シートをさらに加工して、以下の手順によって着色剤を添加した。

中間体再帰反射シート (ベースシート、屈折要素および滑り止め粒子、および順応層を含む) を、実施例5のセクションCで使用したのと同じホット缶装置に送り込んで、(滑り止め粒子および屈折要素の) 現存の三次元隆起表面をデボスし、可能な限り平らな上面を製造した。ホット缶のスイッチを切り、加工は室温で実施した。中間体シートの屈折要素を未加熱のホット缶の表面に接触させて配置し、加圧ローラーを通過させてデボス加工を行った。この処置の間に、より柔軟なゴム加圧ローラーに接触して保持されるので変形可能なアルミ箔順応層に、屈折要素と滑り止め粒子が圧入された。ライン速度は分速6.1m、加圧ローラーは2310kgに設定され、結果的に得られたデボス加工シートは保管のために巻かれた。デボス加工シートの巻きをほどいて、100ライングラビアロールと分速12.2mのライン速度を用いて、白色不透明のグラビアインクで印刷した。印刷されたデボス加工シートを、温度が65/79/93/107/121(全て℃)の同じ5台のオープンで乾燥した。このグラビア印刷操作では、シートをさらにデボスして、屈折要素と滑り止め粒子間の領域にインクを適用するために、より高いニップロール圧を用いた。加圧ローラーは、約70ショアAのデュロメータを有し、圧力は(幅0.317m

の加圧ローラーを使用して)およそ740kgであった。

インク組成物は、78重量%のNEOREZ商標R960(マサチューセッツ州ウィルミントンのZeneca Resinsから入手できる)、19重量%のWW3000白色着色剤濃縮物(ペンシルベニア州フェアレスヒルズ

のHeucotech Ltd.から入手できる)、および3重量%のCX100架橋剤(これもZenecaから入手できる)を含んだ。インクのコーティングおよび乾燥後、シートは再度保管ロールに巻き取った。

印刷してデボスしたシートの巻きを戻し、シートをデボスするのと同じ技術を用いて室温でエンボスした。しかしエンボス手順では、アルミニウム順応層をホット缶に接触させた。エンボス加工シートが加圧ローラーを通過する際、アルミニウム表面は再度押し延ばされ、反射要素と滑り止め粒子は、ほぼ元の三次元配列に押し上げられた。全屈折要素の上部、全滑り止め要素の上部、および滑り止め要素と屈折要素の間のベースシートの平坦な領域のほとんどを、インクが被覆することが観察された。しかし屈折要素の側面は、(アルミ箔内部に押し込まれていたため)印刷されないままであり、シートの日中の白色度が増大する一方、再帰反射の大部分が保持された。乾燥反射の測定値は768、濡れ反射は670であり、一方CapYの測定値は(CapYが47であった印刷されない実施例5との比較で)52であった。

実施例 8

中間体再帰反射シート(ベースシート、トップフィルムおよび順応層を含有する)を製造するセクションCまでは、実施例5に従って着色再帰反射製品が製造された。これをさらに加工して、以下の手順を用いて着色剤を添加した。

螺旋バー模様グラビアロールを使用して、中間体シートのトップフィルムを実施例7で使ったのと同じ白色不透明のグラビアインクで印刷し、部分的に印刷されたシートを製造した。印刷されない領域は、25.4mm間隔で2.8mm幅および横方向のピッチが30°のバーで表される。シートは印刷されない領域にインクを残さないよ

うに注意して、一般のグラビア印刷技術を使用して印刷し、次に温度 65/79/93/107/121 (全て℃) およびライン速度が分あたり 15.2m の 5 台のオープンを通過させて乾燥した。この印刷中間体シートをロールに巻いて保管した。グラビアセルは 100 ライン四角彫刻を用いて作成した。

部分的に印刷された中間体シートの巻きをほどいて、232/232/232/232/オフ (全て℃) に設定した同じ一連のオープンを通過させて加工した。実施例 5 のセクション A で製造したペレットを、1 番目と 2 番目のオープンの間のウェブ上に散布した。部分的に印刷された中間体シートにペレットを適用する間に、ウェブの裏側に接触させて配置した 1000 R P M の速度で回転する 32mm 四方の棒鋼を用いて、シートに振動を加えた。振動する棒鋼によって、印刷されない領域と接触しない散布ペレットは、シート上で跳ね返った。熱硬化性インクを使用したのも、この条件では印刷領域は非粘着性であった。熱によって印刷されない領域は軟化して、ペレットは中間体シートの印刷されない領域に選択的に付着した。過剰なペレットは棒鋼によってシートから振り落とされ、再利用のため回収された。選択的にペレット被覆されたシートは、続けてオープンを通過し、ペレットはほぼ半球状の屈折要素に熔融された。意図的にスイッチを切った 5 番目のオープン内でシートを冷却し、保管ロールに巻き取った。印刷されない領域に屈折要素が選択的に付着した部分的に印刷された中間体シートが結果的に得られた。この工程の結果、屈折要素はある程度規則正しく並んだ。

「キスロール塗装」技術を使用して滑り止め粒子を適用することで、この中間体シートをさらに加工した。キスロール塗装では、下側のロールが溶液の溝槽内で回転するように、シートを 2 つのロールコーターの間に通過させた。ロール上の溶液は、溶液の溝槽から

回転して出てくる際に、調節された厚さにドクターされた。中間体シートは、屈折要素の上部が下側ロールの調節された厚さの溶液と接触するように、上下ロール間の固定ギャップを通過させた。その溶液の部分が、屈折要素の最上部に適用される。

使用したインクは、97重量%の Neorez R 960 と 3 重量%の C X 100 を含んだ。

下側ロール上の溶液の厚さはおよそ0.3mmであった。屈折要素の上部に溶液をキスロール塗装した後、過剰なセラミックの滑り止め粒子で流し塗りした。過剰な粒子は、軽くはたき落とされた。この時点ではインクはまだ濡れていたもので、滑り止め粒子はインク領域に選択的に接着した。室温になって乾燥した中間体シートの残りの部分から、粒子をはたき落とした。温度を全て65℃に設定した5つのゾーンのオープンに、中間体シートを入れた。ライン速度は、分あたり12.2mであった。次にウェブシートをロール状に巻いた。インクがかなり厚いためこの時点では完全に乾燥しなかったが、乾燥は室温で継続し、その後硬化した。

実施例 9

以下の点を除いて、実施例 5 に従って着色再帰反射製品を製造した。

トップフィルムおよび屈折要素の双方に黄色透明染料を添加した。二軸スクリーン押出機を用いて屈折要素を製造する際に使用した着色調合物は、99.949部の L 425.91 顆粒状樹脂、0.05部の Amaplast GHS (ジョージア州アトランタの Colorchem International から入手できる) および 0.001 部の Amaplast 赤 LB (これも Colorchem International から入手できる) から構成された。この組み合わせからは、透明性に優れた赤みを帯びた黄色ベレットが製造された。

着色トップフィルムを製造するための調合物は、99.135部の

L 425.91 樹脂、0.85部の Amaplast GHS、および 0.015部の AMAPLAST 商標赤 LB から構成された。トップフィルムを製造するために使用した押し出し条件は、実施例 5 と同一であった。しかし結果的に得られたトップフィルムは、透明性に優れた赤みの強い黄色であった。その他のあらゆる手順は実施例 5 と同一であり、結果的に得られた黄色再帰反射製品は、乾燥および濡れ双方の条件下で、濃い黄色の日中色と優れた夜間の再帰反射色 (夜間色) を有した。

実施例 10

以下の点を除いて、実施例 5 に従って再帰反射製品を製造した。

セクション A に従って、ポリマーベレットを調製した。セクション B は使用しなかった。続いてセクション C で、トップフィルムなしに 3750 シートを下塗りし、アルミ箔順応層にラミネートした。3750 シートをセクション C に従って下塗り

した。押し出しエンボス加工技術を用いてカバーフィルムを製造し、トップフィルムと屈折要素を同時に形成し、アルミ箔に付着した下塗り済みの3750シートにラミネートした。

カバーフィルムを形成するために、次のようにしてエンボス加工キャストニングロールを製造した。3.175mmのボールエンドミルを用いて、直径0.61mmのホイールに深さ1.4mmの丸みのある窪みを穿孔した。屈折レンズが形成した際、それらが接線方向に配列されてシートへの入射光を可能な限り捕捉するように、窪みの模様をホイールに穿孔した。平均的車両のヘッドライトが88.76°の照射角でシートに当たり、30mmの距離から観察した際の屈折要素の陰影妨害を除外するように、窪みの縦方向の反復模様を50.8mm間隔に設定した。押し出された樹脂が、接線および縦方向の関係を保持しながら、窪み中への移動距離ができるだけ短くなるように、窪みの

ずらしもこの模様に組み込まれた。押し出しは模様の付いたホイールの上にキャストニングダイを配置して、31.75mm押し出し機によって行った。適切な圧力を達成して溶融物で窪みを満たし、窪みの間のフィルム厚を最小化するようにダイリップ間のギャップ、およびダイとキャストニングホイール間のギャップを調節した。窪みは押し出された樹脂で満たされると、屈折要素として作用する。次に全ての要素を連続フィルムで結合した。2つの組み合わせによって、カバーフィルムが製造された。

形生後、次のようにしてカバーフィルムを下塗り済み3750シートと組み合わせた。最初に下塗り済みシートを149℃に余熱した。形成したカバーフィルムをインラインで下塗りしたシートにラミネートして、屈折要素とその基底フィルムと、ベースシートと、順応層とを含有する再帰反射製品を製造した。製造および結合速度は分あたり1.5mmであり、押し出し機は60RPMであった。

比較実施例 A

市販の3M SCOTCH-LANE 商標シリーズNo.620道路標示（ミネソタ州セントポールの3Mから入手できる）を比較目的で使用した。620は、(1) 微小球と滑り止め粒子が包埋されたTiO₂着色結合剤、(2) アルミ箔順応層、およ

び(3) スクリム付き感圧接着剤を含む平らな露出レンズ脱着式道路標示テープである。

比較実施例 B

市販の3M S T A M A R K 商標シリーズNo.380道路標示(ミネソタ州セントポールの3Mから入手できる)を比較目的で使用した。380は、(1)典型的に角錐台の形であるプロフィールを作り上げるようにエンボスされた、アクリロニトリルゴムベースの順応層と、

(2) 屈折率1.75の微小球が包埋される、角錐台上の垂直プロフィール付き領域と、(3)例えば道路などの基材への付着のための感圧接着剤とを含むプロフィール付き耐久性標示テープである。

表 3

実施例 番号	再帰反射性(RL)				再帰反射性 (RL)		色	滑り
	ASTM D 4061-94 に準ずる				LTL 2000		(CapY)	抵抗性
	30 m	50 m	80 m	120 m	乾燥	濡れ		
5	2124	4018	6655	8517	2260	1920	47	39
5A	371	561	567	405	320	250	47	41
5B	969	1564	1887	1800	1020	765	47	38
6							47	試験せず
7	768	1403	2301	2358	750	670	52	38
8							60	84
9	1688	3051	4608	5267	1710	1450	31.5	46
10							48	試験せず
比較 A	949	976	988	582	930	60	85	58
比較 B	763	902	1020	1042	835	110	75	45

実施例5、5A、および5Bは、再帰反射輝度性能に対する屈折要素の形状寸法の影響を示す。図6の要素44によって示される実施例5のように屈折要素がほぼ半球状である場合に、最も高い輝度測定を記録した。対照的に、図6の要素42によって示される実施例5Aのように屈折要素が平らな場合、最も低い再帰反射測定を記録した。この傾向は、30mmから120mmのあらゆる距離に関して一定していた。事実、半球状の屈折要素は30mmおよび120mmで比較した際、それぞれ平らな屈折要素に比べて約5倍から約20倍良好に機能した。

同様に実施例5の半球状屈折要素は、図6の要素42によって示される実施例5

B のほとんど球形の屈折要素よりも良好に機能した。表 3 に示されるように、半球状の屈折要素は 30m および 120m で

比較した際、それぞれほぼ球形の屈折要素に比べて約 2 倍から約 4 倍良好に機能した。

さらに実施例 5 におけるあらゆる方向の再帰反射輝度は、驚くほど高い。距離の増大（すなわち照射角の増大）に連れて、実施例 5 の発明の製品は、より高い再帰反射性能を示す。従来の道路標示テープのほとんどには、高照射角におけるこのような高い再帰反射性能がない。

用語集

再帰反射の形状寸法について述べる際には、以下の定義を使用した。

「基準軸」とは、光が入射する点における再帰反射製品への垂直な線である。

「入射軸」とは、例えば自動車のヘッドライトなどの光源から、製品上の入射点への入射光経路によって画定される軸である。

「照射角」（「入射角」または「入射の角度」および β と称されることもある）とは、基準軸と入射軸間の角度である。

「観測軸」とは、製品上への入射点から、例えば自動車ドライバーの目のような観測点に至る、再帰反射される光の経路によって画定される軸である。

「観測角度」（ α と称されることもある）とは、入射軸と観測軸間の角度である。

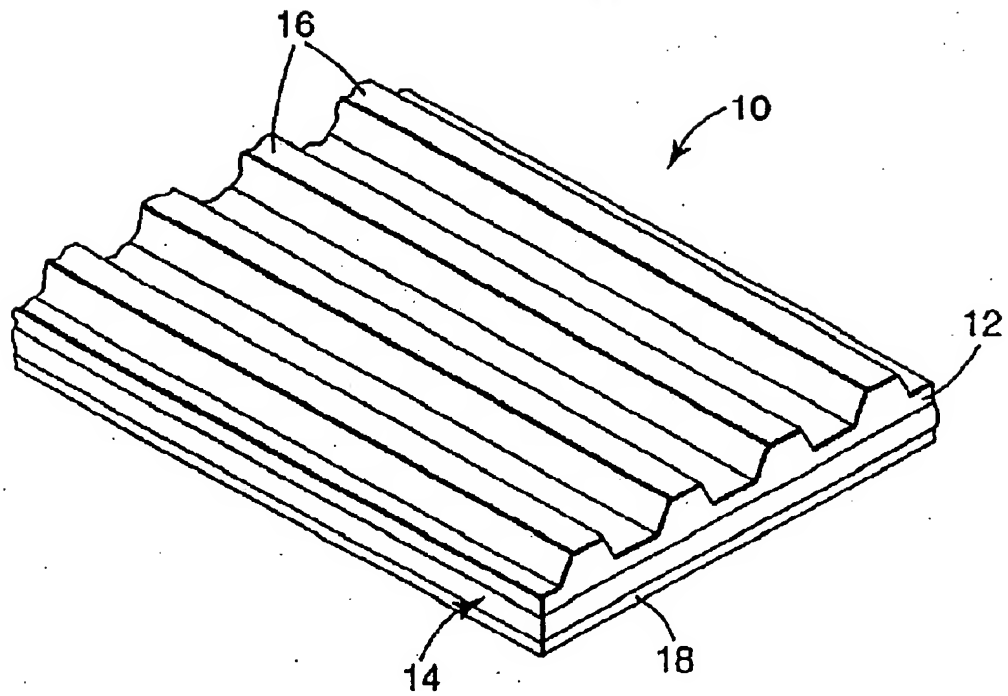
「照射平面」とは、基準軸と入射軸によって画定される平面である。

「観測平面」とは、観測軸と入射軸によって画定される平面である。

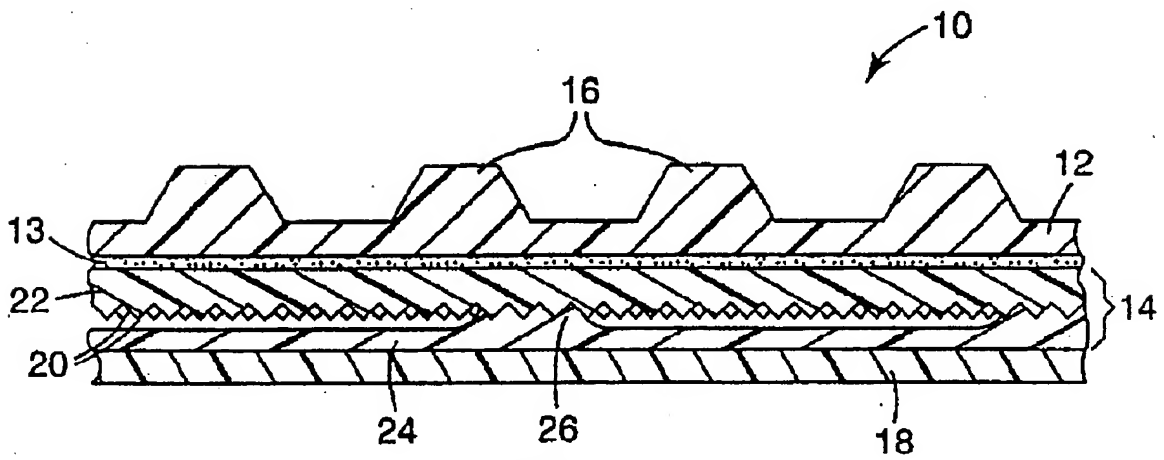
発明の範囲と精神を逸脱することなく、この発明に様々な修正お

よび変更ができることは、当業者には明らかである。

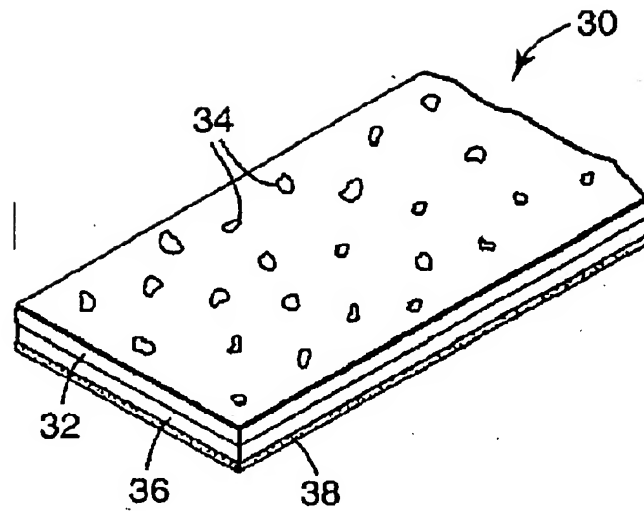
【 図 1 】

**Fig. 1**
PRIOR ART

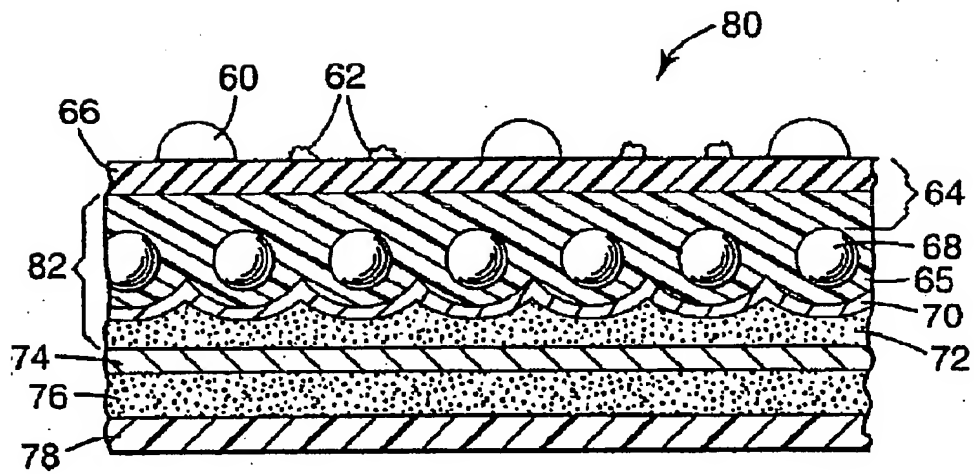
【 図 2 】

**Fig. 2**
PRIOR ART

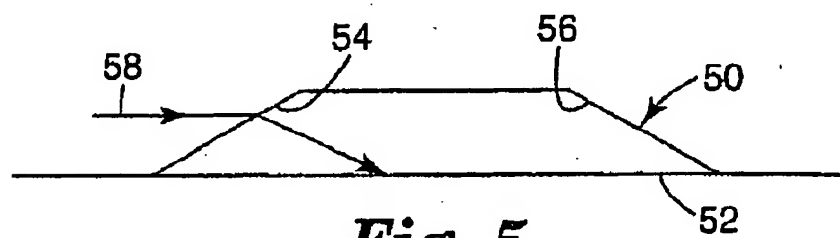
【 図 3 】

**Fig. 3**

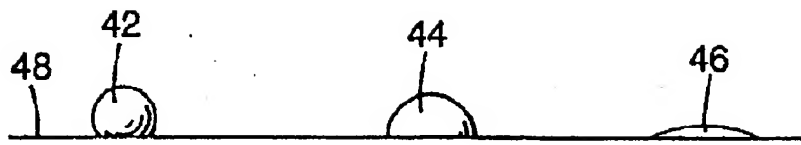
【 図 4 】

**Fig. 4**

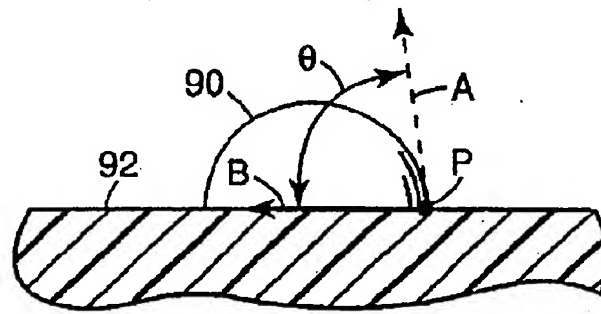
【 図 5 】

**Fig. 5**

【 图 6 】

**Fig. 6**

【 图 7 】

**Fig. 7**

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC./US 95/10998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 E01F9/04 E01F9/015

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 E01F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 964 821 (L. EIGENMANN) 22 June 1976	1,3,4, 14,16, 18, 21-23, 26,32, 37,40
Y	see column 1, line 12 - line 25	2,7-13, 27,28, 30,34, 35,38, 39,41, 42,45
	see column 4, line 21 - line 31 see column 5, line 24 - column 6, line 68 see column 7, line 21 - column 8, line 33; figures --- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1996

Date of mailing of the international search report

30.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5118 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Verveer, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/US 96/10998

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH,A,665 665 (M. BOLLAG) 31 May 1988 see the whole document ---	1,3-6, 19,20,26
X	US,A,5 417 515 (K.A. HACHEY) 23 May 1995 see column 2, line 9 - line 40 see column 3, line 50 - line 66 see column 5, line 6 - column 6, line 32; figures ---	1,6,40
Y	US,A,3 253 971 (R.A. GARLING) 31 May 1966 see column 2, line 3 - line 40; figures see column 1, line 29 - line 71 ---	2,7-13, 27,28, 41,42,45
A	EP,A,0 385 746 (SEIBULITE INT.) 5 September 1990 cited in the application	1,16,22
A	see page 3, line 27 - page 7, line 42; figures ---	35
Y	GB,A,2 001 451 (3M) 31 January 1979 A & us-A-4145112 cited in the application see page 2, line 28 - line 32; figures see page 3, line 7 - line 14 ---	30,34 1
Y	US,A,4 349 598 (M.L. WHITE) 14 September 1982 A see column 3, line 36 - column 4, line 38; figures ---	38,39
A	US,A,4 505 967 (T.R. BAILEY) 19 March 1985 cited in the application ---	3,6,7,34
A	WO,A,87 06996 (L.P. DONG-GUANG) 19 November 1987 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC/US 96/10998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3964821	22-06-76	AT-B- 347301 DE-A- 2365239 US-A- 4049337	27-12-78 11-07-74 20-09-77
CH-A-665665	31-05-88	NONE	
US-A-5417515	23-05-95	AU-A- 2429595 WO-A- 9532337	18-12-95 30-11-95
US-A-3253971	31-05-66	NONE	
EP-A-385746	05-09-90	JP-A- 2228692 JP-B- 8023739 CA-A, C 2011055 HK-A- 70793	11-09-90 06-03-96 01-09-90 30-07-93
GB-A-2001451	31-01-79	US-A- 4145112 AR-A- 218674 AU-B- 519198 AU-A- 3799878 CA-A- 1090127 DE-A- 2831136 FR-A- 2410091 JP-C- 1270420 JP-A- 54019525 JP-B- 59047763 NL-A- 7807451	20-03-79 30-06-80 19-11-81 17-01-80 25-11-80 25-01-79 22-06-79 25-06-85 14-02-79 21-11-84 16-01-79
US-A-4349598	14-09-82	AT-B- 367551 AU-B- 507166 AU-A- 3107277 CA-A- 1084883 DE-A- 2753837 FR-A- 2373071 GB-A- 1583210 JP-C- 1432957 JP-A- 53069596 JP-B- 62038681 NL-A- 7713067	12-07-82 07-02-80 07-06-79 02-09-80 08-06-78 30-06-78 21-01-81 24-03-88 21-06-78 19-08-87 05-06-78

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PC 1/US 96/10998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4505967	19-03-85	AT-T- 129578	15-11-95
		AU-B- 593713	15-02-90
		AU-A- 1137488	12-05-88
		AU-B- 568353	24-12-87
		AU-A- 2669184	18-10-84
		CA-A- 1236720	17-05-88
		DE-D- 3486411	30-11-95
		DE-T- 3486411	20-06-96
		EP-A- 0125038	14-11-84
		EP-A- 0326186	02-08-89
		JP-B- 8027402	21-03-96
		JP-A- 59198402	10-11-84
		JP-A- 8211213	20-08-96
		US-A- 4950525	21-08-90
		US-A- 4648932	10-03-87
<hr/>			
WO-A-8706996	19-11-87	US-A- 4814960	21-03-89
<hr/>			

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 ベリズル, ルイーズ シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 スタンプ, ラリー ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ジャコブス, グレゴリー エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 シューラー, デビット ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ハウンシルド, デール エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.